

# **Syntheseparameter-Reaktivitätsbeziehungen für neue Palladiumoxidkatalysatoren in feinchemischen Hydrierungen**

Vom Fachbereich Chemie der  
Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte

## **Dissertation**

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Florian Klasovsky**

aus Hanau

Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. habil H. Plenio
Externer Gutachter:	Priv.-Doz. Dr. D. Wolf
Tag der Einreichung:	29. Oktober 2009
Tag der mündlichen Prüfung:	14. Dezember 2009

Darmstadt 2010

D17



Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-19340

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/19340>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt.

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

[tuprints@ulb.tu-darmstadt.de](mailto:tuprints@ulb.tu-darmstadt.de)





Für meine Eltern

Wenn Du ein Schiff bauen willst,  
so trommle nicht Männer zusammen,  
um Holz zu beschaffen, Werkzeuge vorzubereiten,  
die Arbeit einzuteilen und Aufgaben zu vergeben,  
sondern lehre die Männer die Sehnsucht nach dem endlosen, weiten Meer!  
(*Antoine de Saint-Exupéry, „Citadelle“*)



## **Dank**

Diese Dissertation entstand im Rahmen des Projekts FP6-2002-NMP-1 "Nanocat" (Tailored nanosized metal catalysts for improving activity and selectivity via engineering of their structure and local environment) und wurde im 7. Rahmenprogramm durch die Europäische Kommission finanziert. Zu ihrem Gelingen haben zahlreiche Personen in vielfältiger Weise beigetragen.

Danken an vorderster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus, auf dessen Idee hin und mit dessen (be-) ständiger Begleitung und Unterstützung die vorliegende Arbeit entstanden ist. Abgesehen von vielen Anregungen und zahlreichen Diskussionen hat er es verstanden, eine Verbreiterung des „wissenschaftlichen Gesichtsfeldes“ über den Rahmen der Promotion hinaus durch größere und kleinere Nebenprojekte zu fordern und zu fördern. Nicht zuletzt durch seine oft über das Fachliche hinausgehende Mentorentätigkeit hat er es mir während der Promotionszeit ermöglicht, in einer vertrauensgeprägten, freundschaftlichen Atmosphäre an und mit der Arbeit zu wachsen.

Dank gebührt ebenso Frau Priv.-Doz. Dr. Dorit Wolf, die es mir zusammen mit Dr. Thomas Tacke ermöglichte, meine experimentellen Arbeiten bei Evonik-Degussa in Hanau-Wolfgang (Abteilung Exclusive Synthesis & Catalysts) unter hervorragenden technischen Bedingungen durchführen zu können. Als Betreuerin hat sie den Verlauf der Arbeit vor Ort entscheidend geprägt und mir zu vielen neuen Einblicken und Erkenntnissen verholfen.

Für die großen und kleinen, in jedem Fall aber für ein gutes Gelingen unerlässliche Unterstützung im Laboralltag sowie für die freundschaftliche Aufnahme und angenehme Arbeitsatmosphäre bei Evonik-Degussa danke ich allen Kollegen / -innen, insbesondere Holger Benischke, Ulrike Dittmeier, Ralf Jantke, Norbert Kohle, Karin Noll, Uwe Packruhn, Jochen Rieth, Klaus Schimmer, Klaus Simon, Christoph Weber und Stephan Weidlich.

Nicht zuletzt während der Doktorandenzeit ist mir „mein“ Darmstädter Arbeitskreis ans Herz gewachsen. Neben wertvollen experimentellen Zuarbeiten verdanke ich vor allem unvergeßliche und unersetzliche Erlebnisse Jürgen Arras, Marcus Bonifer, Maggie Klimczak, Alikí Kyriopoulos, Kerstin Lehnert, Christina Mennemann, Björn und Séval Schichtel, Yalda Shayeghi, Martin Steffan, Nicolai Wörz und Torsten Schulz.

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern schließlich danke ich für alles Gute, was sie mir mit auf den Weg gegeben haben sowie für die Unterstützung und Liebe, mit der sie mich während dieser Arbeit (wie auch an den unzähligen anderen Stationen meines Lebens) begleitet haben.



Diese Arbeit wurde in der Zeit vom 01. Juni 2005 bis 31. Juli 2008 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus durchgeführt.

## Publikationsliste:

### 1. Zeitschriften- und Buchbeiträge:

- a) F. Klasovsky, P. Claus, D. Wolf, Influence of preparation parameters on the performance of colloid-derived oxidic palladium catalysts as new alternative Lindlar systems, *Top. Catal.* **2009**, 52, 412-423.
- b) F. Klasovsky, J. Hohmeyer, A. Brückner, M. Bonifer, J. Arras, M. Steffan, M. Lucas, J. Radnik, C. Roth, P. Claus, Catalytic and Mechanistic Investigation of Polyaniline Supported PtO<sub>2</sub> Nanoparticles: A Combined in situ/operando EPR, DRIFTS, and EXAFS Study, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 19555-19559.
- c) M. Steffan, F. Klasovsky, J. Arras, Ch. Roth, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus: Carbon-carbon double bond vs. carbonyl group hydrogenation: controlling the intramolecular selectivity with polyaniline supported platinum catalysts, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1337-1348.
- d) F. Klasovsky, P. Claus Metal nanoclusters in catalysis: effects of nanoparticle size, shape and structure, in: Metal nanoclusters in catalysis and materials science: the issue of size-control, Part I (B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, Hrsg.), Elsevier **2008**, 167-183.
- e) F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, P. Claus, Highly dispersed gold particles on polyaniline - a new nanocatalyst for selective hydrogenation *Open Phys. Chem. J.* **2007**, 1, 1-4.
- f) F. Klasovsky, P. Claus, Biomimetic catalyst preparation with carbohydrates: The Carbohydrate-Sol-Gel (CHSG) process, in: Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts (E. M. Gaigneaux, M. Devillers, D. E. De Vos, S. Hermans, P. A. Jacobs, J. A. Martens, P. Ruiz, Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2006**, 162, 21-28.

## 2. Vorträge:

- a) C. Roth, M. Michel, F. Ettingshausen, A. Wolz, A. Weidner, M. Steffan, F. Klasovsky, J. Arras, P. Claus: PANI-supported Pt catalysts both in heterogeneous catalysis and fuel cells  
42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, **11.-13.03.2009**.
- b) F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, P. Claus: Polyanilin-geträgerte Edelmetalle in der heterogenen Katalyse  
Vortrag im Fachgebiet Erneuerbare Energien (Fachbereich Materialwissenschaft, Technische Universität Darmstadt), Darmstadt, **24.06.2008**.
- c) F. Klasovsky: Trägerkatalysatoren: Neue Präparationsrouten  
Kolloquium des Ernst-Berl-Instituts, Darmstadt, **13.11.2007**.
- d) M. Steffan, F. Klasovsky, J. Arras, P. Claus: Ein neuartiges Katalysatorsystem für die Redoxkatalyse: Gold/Polyanilin  
40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, **14.-16.03.2007**.
- e) F. Klasovsky, J. Arras, M. Steffan, P. Claus: Ungewöhnliche Trägermaterialien für Edelmetall-Trägerkatalysatoren  
50. Sitzung des Arbeitsausschusses Katalyse der Dechema, Frankfurt/Main, **22.01.2007**.
- f) F. Klasovsky, P. Claus: Biomimetic catalyst preparation with carbohydrates: The Carbohydrate-Sol-Gel (CHSG) process  
9th International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts Louvain-La-Neuve, Belgien, **10.-14.09.2006**.

## 3. Posterbeiträge:

- a) F. Klasovsky, P. Claus, D. Wolf: "Katalysatorpräparation mit nicht-metallischen Kolloiden: Ein modulares Konzept"  
41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, **27.-29.02.2008**.
- b) F. Klasovsky, A. Brückner, J. Arras, M. Bonifer, J. Hohmeyer, M. Lucas, M. Steffan, J. Radnik, Ch. Roth, P. Claus: "Charakterisierung eines polyanilingetragerten Platinkatalysators und dessen Einsatz in der Oxidation von Kohlenmonoxid"  
41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, **27.-29.02.2008**.
- c) A. Brandner, J. Arras, F. Klasovsky, M. Steffan, P. Claus: "Glycerol-Oxidation mittels polyanilingetragter Katalysatoren"  
41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, **27.-29.02.2008**.

- d) F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, P. Claus: "Comparison between conventional and polyaniline supported precious metal catalysts for selective citral hydrogenation"  
Europacat VIII, Turku, Finland, **26.-31.08.2007**.
- e) F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, P. Claus: "Catalysts based on electrically conducting polymer polyaniline: tunable selectivity in the selective hydrogenation of the  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde citral"  
ISHHC XIII, Berkeley, USA, **16.-20.07.2007**.
- f) F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, P. Claus: Vergleich konventioneller und Polyanilin-geträgerter Edelmetall-Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Citral  
40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar **14.-16.03.2007**.
- g) F. Klasovsky, P. Claus: Innovative Katalysatorsynthese mit Kohlenhydraten: Das Kohlenhydrat-Sol-Gel (KHSG)-Verfahren  
XXXIX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, **15.-17.03.2006**.
- h) P. Claus, B. Schichtel, M. Kreich, F. Klasovsky, S. Demirel-Gülen, Y. Önal: Katalytische Nanomaterialien für selektive Hydrierung, Isomerisierung und Oxidation  
DECHEMA-Workshop "Nanomaterialien und Katalyse", Frankfurt/Main, **28.04.2005**.

#### 4. Patente und -anmeldungen

- a) F. Klasovsky, D. Wolf, K. Möbus, Palladium catalysts, 2008E00246 DE (Evonik Degussa GmbH), angemeldet.
- b) P. Claus, J. Arras, M. Bonifer, F. Klasovsky, M. Lucas, M. Steffan, Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators für die Oxidation von Kohlenmonoxid, dieser geträgerte Katalysator sowie ein Verfahren zur Oxidation von Kohlenmonoxid, DE 102007024619 A1 (TU Darmstadt), **04.12.2008**.
- c) P. Claus, J. Arras, M. Bonifer, F. Klasovsky, M. Lucas, M. Steffan, Method for Producing a Supported Catalyst for the Oxidation of Carbon Monoxide the Supported Catalyst and a Method for the Oxidation of Carbon Monoxide, WO 2008/141628 A2 (TU Darmstadt), **27.11.2008**.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand Wissenschaft und Technik</b>	<b>6</b>
2.1	Herstellung heterogener Trägerkatalysatoren . . . . .	6
2.1.1	Entwicklung neuer Synthesemethoden . . . . .	6
2.1.2	Einflußfaktoren auf die Erzeugung von Aktivzentren unter Beteiligung des Trägers . . . . .	10
2.1.2.1	Vorläuferverbindungen . . . . .	10
2.1.2.2	Trägermaterialien . . . . .	12
2.1.3	Einflußfaktoren auf die Erzeugung von Aktivzentren in Abwesenheit des Trägers I: Synthese und Stabilisierung metallischer Nanopartikel . .	17
2.1.3.1	Methoden zur Erzeugung stabilisierter Metallkolloide . . . . .	17
2.1.3.2	Einfluß der Syntheseparameter auf die Bildung PVP-stabilisierter Metallkolloide . . . . .	22
2.1.4	Einflußfaktoren auf die Erzeugung von Aktivzentren in Abwesenheit des Trägers II: Synthese und Stabilisierung oxidischer Nanopartikel . .	25
2.1.4.1	Unstabilisierte Oxid-Nanopartikel . . . . .	30
2.1.4.2	Stabilisierte Oxid-Nanopartikel . . . . .	33
2.2	Reaktivität (Edel-) metallhaltiger Nanopartikel . . . . .	38
2.2.1	Anwendungsfelder oxidischer (Edel-) Metallkatalysatoren . . . . .	38
2.2.1.1	Einleitung . . . . .	38
2.2.1.2	Chemokatalyse: Oxidationen . . . . .	39
2.2.1.3	Photokatalyse . . . . .	41
2.2.1.4	Elektrokatalyse . . . . .	41
2.2.1.5	Chemokatalyse: Hydrierungen . . . . .	44
2.2.1.6	Chemokatalyse: Weitere Anwendungsfelder . . . . .	46
2.2.2	Einfluß von Partikeleigenschaften auf die Reaktivität . . . . .	47
2.2.2.1	Wechselwirkung mit Wasserstoff am Beispiel von Palladium . . . . .	47
2.2.2.2	Wechselwirkung mit Substraten . . . . .	48



## Inhaltsverzeichnis

2.3	Stereoselektive Hydrierung interner Alkine zu cis-Alkenen . . . . .	51
2.3.1	katalytische Zugänge zu cis-Alkenen . . . . .	51
2.3.2	Einflußfaktoren auf den Verlauf heterogen katalysierter Alkinhydrie- rungen . . . . .	56
2.3.2.1	Mechanismus: Allgemeines . . . . .	56
2.3.2.2	Mechanismus: Struktursensitivität . . . . .	58
2.3.2.3	Sorptionsverhalten . . . . .	60
2.3.2.4	Elektronische Effekte . . . . .	63
2.3.2.5	Stofftransporteffekte . . . . .	64
2.3.2.6	Wasserstoffaktivierung . . . . .	65
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>68</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>71</b>
4.1	Geräte und Chemikalien . . . . .	71
4.2	Präparationen . . . . .	71
4.2.1	Präparation der Pd <sub>Koll</sub> - (Kolloid-) Katalysatoren . . . . .	71
4.2.2	Optionale Nachbehandlung der Pd-Katalysatoren . . . . .	72
4.2.3	Palladium-Referenz-Katalysatoren . . . . .	73
4.3	Charakterisierungsverfahren . . . . .	74
4.3.1	Böhm-Titration . . . . .	74
4.3.2	Korngrößenbestimmung . . . . .	75
4.3.3	Beladungsmessungen . . . . .	75
4.3.4	Bestimmung des <i>points of zero charge</i> (PZC) . . . . .	75
4.3.5	Photonenkorrelationsspektroskopie und Laser-Doppler-Anemometrie .	76
4.3.6	UV-VIS-Spektroskopie . . . . .	77
4.3.7	IR-Spektroskopie . . . . .	78
4.3.8	N <sub>2</sub> -Physisorption . . . . .	78
4.3.9	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	79
4.3.10	Temperaturprogrammierte Verfahren mit gekoppelter Massenspektro- metrie (TPD/TPR-MS) . . . . .	79
4.3.11	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Feinbereichsbeugung (SAED) . . . . .	80
4.3.12	Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	81
4.3.13	Metallgehaltsbestimmung mittels Atomemissionsspektroskopie (AES)	81
4.3.14	Ermittlung der Standard-Niederdruck-Hydrieraktivität . . . . .	81
4.4	Hydrierung von 2-Hexin . . . . .	81

<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>83</b>
5.1	Herstellung und Eigenschaften PVP-stabilsierter $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide . . . . .	83
5.1.1	Wie vollzieht sich der Schritt der Kolloidbildung? . . . . .	83
5.1.2	Wie lassen sich Größe und Stabilität der Kolloid-Partikel beeinflussen? . . . . .	90
5.1.3	Wie wechselwirkt PVP mit der Partikeloberfläche? . . . . .	97
5.1.4	Wie beständig sind die (Hydr-) Oxidkolloide unter Hydrierbedingungen? . . . . .	101
5.2	Immobilisierung und Nachbehandlung PVP-stabilsierter $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide . . . . .	104
5.2.1	Welche Trägermaterialien sollten für die Immobilisierung verwendet werden? . . . . .	104
5.2.2	Wie wechselwirkt PVP mit der Trägeroberfläche? . . . . .	106
5.2.3	Wie liegt $\text{PdO}_x\text{H}_y$ nach Immobilisierung im Katalysator vor? . . . . .	111
5.2.4	Wie unterscheiden sich die $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ - von Referenzkatalysatoren? . . . . .	117
5.2.5	Wie läßt sich die chemische Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche beschreiben, und wie kann sie nachträglich verändert werden? . . . . .	122
5.3	Wie wirken sich die Syntheseparameter auf das katalytische Verhalten aus? - I: Zimtsäuretest . . . . .	130
5.3.1	Parameter der Kolloid-Herstellung . . . . .	132
5.3.2	Parameter der Kolloid-Immobilisierung . . . . .	136
5.3.3	Parameter der thermischen Nachbehandlung . . . . .	138
5.3.4	Zusammenfassung der Zimtsäuretests . . . . .	141
5.4	Wie wirken sich die Syntheseparameter auf das katalytische Verhalten aus? - II: Selektivhydrierung von 2-Hexin . . . . .	144
5.4.1	Vorbemerkungen . . . . .	144
5.4.2	Hydrierungen mit PVP-freien Systemen (einschließlich $\text{Pd}_{\text{Lindlar}}$ und $\text{Pd}_{\text{Ref, Ox}}$ bzw. $\text{Pd}_{\text{Ref, Red}}$ ) . . . . .	146
5.4.3	Hydrierungen mit PVP-haltigen $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren . . . . .	151
5.4.4	Optimierung der $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren . . . . .	153
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>157</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>163</b>
7.1	Polyedergeometrien . . . . .	163
7.2	Ergänzungen zu $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren . . . . .	166
7.2.1	Adsorptionsuntersuchungen im System PVP - Kohle A . . . . .	166
7.2.2	Gauß-Lorentz-Kurvenzerlegung von XPS-Meßdaten des Katalysators $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis . . . . .	168
7.2.3	Ergänzende IR-Spektren . . . . .	168

## *Inhaltsverzeichnis*

7.2.4	Ergänzende UV-VIS-Spektren . . . . .	171
7.2.5	Übersicht über Charakterisierungsdaten der Pd-Katalysatoren . . . . .	172
7.2.6	Hydrierung von 2-Hexin . . . . .	173
7.2.6.1	GC-Analytik . . . . .	173
7.2.6.2	Ergebnisse der Hydrierungen: Untersuchung des Reaktions- verlaufs . . . . .	176
<b>Glossar</b>		<b>183</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>		<b>187</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>		<b>192</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>195</b>

# 1 Einführung

Die Mehrzahl aller in der chemischen Industrie durchgeführten Reaktionen laufen im Rahmen katalytische Prozesse ab, und ohne viele der durch den Einsatz homogener, heterogener und enzymatischer Katalysatoren zugänglichen Produkte könnten der Lebensstandard und der Wohlstand in den heutigen Kulturgesellschaften nicht aufrechterhalten werden. So ist die Düngemittelproduktion, mit der maßgeblich zur Sicherung der Ernährung der Weltbevölkerung beigetragen wird, ohne heterogene Katalysatoren nicht möglich. Bei der  $\text{NH}_3$ -Synthese eröffnet ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und Kalium-promotierter Eisenoxid-Katalysator einen Reaktionskanal niedriger Aktivierungsenergie und ermöglicht so die wirtschaftliche Produktion von Ammoniak. Dieses stellt eines der wichtigsten Produkte der chemischen Industrie dar, das zu ca. 80 % Anwendung in Form von Düngesalzen findet und daneben zu Kunst-, Farb- und Explosivstoffen verarbeitet wird. Ebenfalls breite Anwendung finden heterogene Katalysatoren auf dem Energiesektor. Im Bereich des Umweltschutzes werden katalytische Prozesse beispielsweise zur Reinigung von Autoabgasen, aber auch von Abgasen aus Kraftwerken und anderen Industrieanlagen eingesetzt. Sie erlangen aufgrund der gesetzlichen Auflagen zur Verringerung von Emissionen immer größere Bedeutung. Daneben spielen Katalysatoren auch bei alternativen, aber immer wichtiger werdenden Methoden zur Erzeugung, Umwandlung und Speicherung von Energien, wie z.B. in der Brennstoffzelle, eine bedeutende Rolle; sie sind dabei z.B. an der Herstellung von Wasserstoff (z.B. durch Methanolreformierung oder photolytische Wasserspaltung) oder auch an Brennstoffzellenreaktionen beteiligt. Die Rolle der heterogenen Katalyse bei der Produktion neuer Materialien und Werkstoffe wird vor allem im Bereich der Kunststoffe deutlich, deren Einsatz die Fabrikation vieler erschwinglicher Massenprodukte der heutigen Zeit erst ermöglichte. Katalytische Prozesse sind dabei sowohl an der Erzeugung der Monomere als auch an der zum eigentlichen Endprodukt führenden Polymerisation (klassische Ziegler-Natta-Katalyse an trägerfixierten metallorganischen Verbindungen) beteiligt.

Eine Triebfeder zur Anpassung bestehender und zur Entwicklung neuer Katalysatorkonzepte sind angesichts der Neige gehender fossiler Ressourcen die Erschließung erneuerbarer Rohstoff- und Energiebasen [1–3], aber auch die Entwicklung von Verfahren zur  $\text{CO}_2$ -Fixierung [4] oder  $\text{N}_2$ -Aktivierung. Eine zweite Triebfeder der Katalysatorforschung ist die

## 1 Einführung

schlichte Tatsache, dass die meisten industriellen Prozesse (noch) nicht effizient verlaufen. Grundintentionen sind auf Seiten der Ökologie die Minimierung von Abfallmengen<sup>1</sup> und des Rohstoffverbrauchs und auf Seiten der Ökonomie die Schaffung energiesparender und hochselektiver Prozesse mit hoher Atomökonomie sowie eine Etablierung von Prozessen mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute (RZA). Neben ökologischen Gesichtspunkten ist ein sparsamer Umgang mit Ressourcen zweifelsohne auch aus wirtschaftlichen Erwägungen von Interesse: So zeigen die Erzeugerpreise in der Chemischen Industrie in den letzten Jahren einen kontinuierlichen Anstieg; seit 2000 ist der Erzeugerpreisindex um 17 % gestiegen [7], und auch für das kommende Jahr werden Preissteigerungen für Energie und Rohstoffe im zweistelligen Bereich prognostiziert (Abb. 1.1).

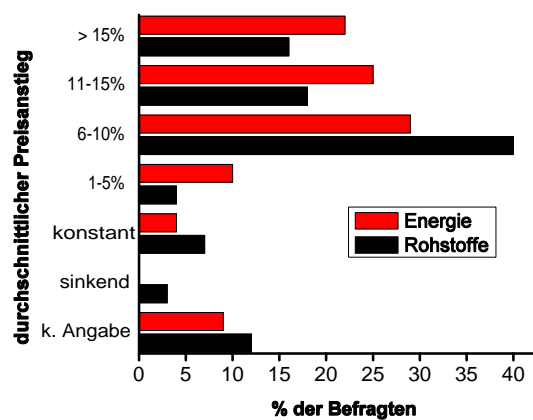


Abbildung 1.1: Erwartete Kostenentwicklung für Rohstoffe und Energie in der chemischen Industrie von August 2008 bis August 2009. Quelle: [8]

Das zunehmende Ressourcen-Bewußtsein wird auch darin bemerkbar, dass sogar bei der nur geringe Tonnagen umsetzenden Herstellung der Katalysatoren selbst in zunehmendem Maße auf die Leitsätze der *green chemistry* zurückgegriffen wird [9]. Aus der Perspektive des Katalysatorherstellers sind Neuentwicklungen jedoch nur dann gerechtfertigt, wenn sie eine deutliche Senkung der Herstellkosten, einen signifikanten Ausbeutezuwachs der Anwendungsreaktion oder die Erfüllung von geänderten Rahmenbedingungen (etwa verschärfter Umweltauflagen) bedingen [10]. Weitere Hürden sind die niedrigen Marktpreise für Katalysatoren, die Einhaltung sicherheitstechnischer Rahmenbedingungen im Katalysatorproduktionsprozeß (nahezu ausschließlich wässrige Chemie) sowie die Tatsache, dass für die Katalysatorherstellung meist

<sup>1</sup>Eine Quantifizierung der Umweltverträglichkeit eines Verfahrens gestattet der von Sheldon [5, 6] geprägte Begriff des Environmental Factors E ( $E = \frac{\text{kg Zielprodukt}}{\text{kg Abfallstoffe}}$ ), wobei der Begriff der Abfallstoffe Lösemittel sowie Koppel- und Nebenprodukte zusammenfasst.

## 1 Einführung

simple *multipurpose*-Satzverfahren genutzt werden, die weder eine hohe Spezialisierung noch Automatisierung zulassen. Neue Katalysatorrezepturen haben somit nur dann eine Aussicht auf Umsetzung, wenn sie für Anwendungen mit hohem Selektivitätsanspruch und unter Nutzung bestehender Grundoperationen realisiert werden sollen.

Während in einem Anwendungsverfahren die Entstehung von Koppelprodukten durch die umsichtige Auswahl der für eine Synthese genutzten chemischen Reaktion unterbunden werden kann, ist die Menge an Nebenprodukten nur durch Verbesserungen in der Prozeßführung und vor allem durch den Einsatz katalytischer Verfahren mit möglichst 100 %iger Selektivität zum Zielprodukt reduzierbar. Insbesondere auf dem Gebiet der absatzweise in Flüssigphase agierenden Fein- und Spezialchemie leisten homogenkatalytische Ansätze hervorragende Dienste; ihre besondere Leistungsfähigkeit kommt in stereoselektiven Synthesen zum Ausdruck [11]. Neue Möglichkeiten zur Verbesserung der Chemoselektivität heterogen katalysierter Verfahren ergeben sich z.B. durch die Substitution konventioneller, lösemittel-basierter Prozesse durch Varianten, in denen überkritische Medien oder ionische Flüssigkeiten zum Einsatz kommen. Insbesondere Letztere bieten darüberhinaus die Möglichkeit, in einem integrativen Ansatz ökologische und ökonomische Aspekte mit teilweise außerordentlichen Selektivitätssteigerungen zu kombinieren, da ionische Flüssigkeiten neben der simplen Rolle als Lösemittelsatz neue katalytische Reaktionspfade und Technologien<sup>2</sup> eröffnen [12]. Jüngst konnte am Beispiel eines konventionellen Palladiumkatalysators gezeigt werden, dass eine intelligente Modifizierung mit einer ionischen Flüssigkeit die Herstellung hochfunktionalisierter Feinchemikalien in 100 %iger Ausbeute gestattet, ohne hierfür die für homogene Katalysatoren charakteristischen Abtrennungsschwierigkeiten in Kauf nehmen zu müssen [13].

Ein eindrucksvolles Beispiel der Leistungsfähigkeit heterogenkatalytischer Systeme zur Erzeugung von Feinchemikalien mit gleichzeitig hoher RZA und niedrigem E-Faktor stellen solche Systeme dar, die sich neben einer hohen Chemoselektivität auch durch eine hohe Regio- und sogar Stereoselektivität auszeichnen. Auch diese können durch Modifizierung von "Basiskatalysatoren" gewonnen werden, wie die zahlreichen Beispiele stereoselektiver Hydrierungen aktivierter, unsymmetrischer Ketone zeigen, die Baiker durch Einsatz von mit Cinchona-Alkaloiden oder Naphthylaminen modifizierten Edelmetallkatalysatoren realisieren konnte [14]. Dieses "Modifikatorprinzip" wurde von einigen Gruppen weiterentwickelt und auf die Hydrierung von  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern (Raney-Nickel + NaBr + Weinsäure) [15] bzw. die reduktive Aminierung unsymmetrischer Ketone (Platin-Katalysatoren + [Derivate] schwefelhaltiger Aminosäuren) [16] angewandt.

---

<sup>2</sup>SCILL: *Supported Catalyst with Ionic Liquid Layer*, SILCA; *Support Ionic Liquid Catalyst*, SILP: *Supported Ionic Liquid Phase*

## 1 Einführung

Viel früher als die genannten Katalysatoren wurden jedoch bereits in den 1950er Jahren Blei- und Chinolin-modifizierte Palladiumkatalysatoren für die syn-selektive Hydrierung von Alkinen, die sog. Lindlar-Katalysatoren, eingesetzt. Im Gegensatz zu den bisher genannten Beispielen fußte deren Entwicklung nicht auf rationalen Grundsätzen, sondern ergab sich weitgehend aus der für die damalige Zeit charakteristischen empirischen (Versuch-und-Irrtum-) Entwicklungsstrategie. Von einem Verständnis der Wirkungsweise dieses Katalysatorsystems auf mikroskopischer bzw. molekularer Ebene war man zum damaligen Zeitpunkt weit entfernt, und auch bis heute ist die Funktionsweise Gegenstand kontroverser Diskussionen. Ein extremes Gegenbeispiel für ein detailliertes und zugleich tiefgreifendes Verständnis der bei heterogen-katalysierten Reaktionen ablaufenden Vorgänge sind dagegen die Elementarschritte der Ammoniak-Synthese sowie die spaziotemporalen Vorgänge bei der CO-Oxidation [17, 18]. Ein solches Verständnis einer katalysierten Reaktion auf molekular-mechanistischer Ebene (innerer Kreis in Abb. 1.2) ist jedoch nur in den seltensten Fällen und unter hohem methodischem Aufwand erlangbar. Das Verständnis der meisten etablierten Katalysatorsysteme ist jedoch - wie im Falle der Alkinhydrierung - meist begrenzt, und durch systematische Studien können die Synthesebedingungen eines Katalysators mit dessen Selektivität, Kinetik, Mikrostruktur und Desaktivierung in einen empirisch-heuristischen Zusammenhang gebracht werden (mittlerer Ring in Abb. 1.2). Im industriellen Bereich wird auf eine ausführliche mikrostrukturelle Charakterisierung vor allem durch kostenintensive Methoden (XPS, EXAFS) in den meisten Fällen ganz verzichtet und ein Reaktor- bzw. Prozeßdesign (äußerer Kreis in Abb. 1.2) auf Basis der verbleibenden genannten Aspekte vorgenommen.

Es ist darüberhinaus ein grundlegendes Dilemma der heterogenen Katalyse, dass die in den vergangenen Jahrzehnten entwickelten Modellvorstellungen zwar die Struktur-Wirkungsprinzipien heterogener Katalysatoren jeweils auf mikroskopischer (Modellkatalysatoren) bzw. makroskopischer Ebene (Makrokinetik) gut zu beschreiben vermögen, jedoch weitestgehend in ihrer Dimensionalität beschränkt bleiben. Ein "Brückenschlag über die Druck- und Materiallücke" ist bislang nur für vereinzelte Reaktionen wie die silberkatalysierte Hydrierung  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Aldehyde versucht worden [19].

Ein lupenreines, auf fundamentalen Zusammenhängen basierendes *Rational Catalyst Design* wird immer Leitvorstellung sein, die Realität hingegen wird sich immer aus einem mehr oder minder gut verknüpftem Netzwerk aus Clustern von Heurismen zusammensetzen. Hierzu zählen die Erkenntnisse aus den Bereichen der Kolloidchemie, der anorganischen Chemie der Metalle (für Metall/Träger-Katalysatoren), der Physikochemie der Grenzflächen und angrenzende Gebiete. Die Technologie der Katalysatorpräparation bliebe ohne die zugehörige Epistemik (also die detaillierten Stoffkenntnisse) jedoch nur eine Sammlung von Heurismen,

## 1 Einführung

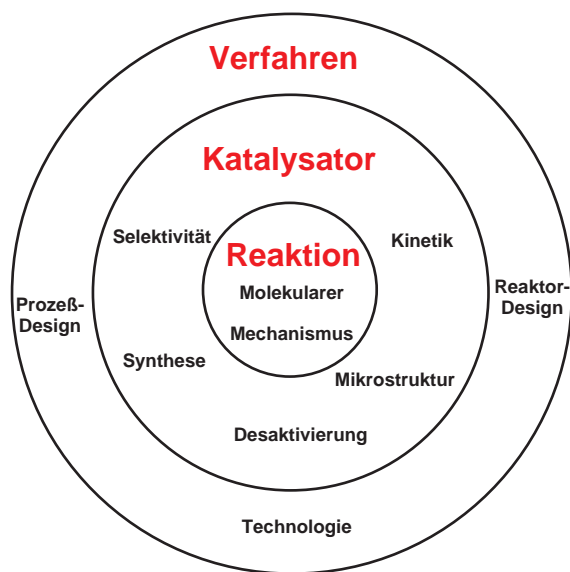


Abbildung 1.2: Erkenntnis- und Entwicklungsebenen der Katalyse-Forschung

was zu der Erkenntnis führt, dass auch die schönsten, mit den Erkenntnissen der theoretischen Chemie untermauerbaren Prinzipien der heterogenen Katalyse nicht ohne das in empirischer Kleinarbeit von Präparation, Charakterisierung und Testung angesammelte (wenn auch punktuelle) Wissen auskommen.

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit behandelt den Zusammenhang zwischen den Parametern der Präparation heterogener oxidischer Palladiumkatalysatoren auf Kolloidbasis und den Eigenschaften dieser Katalysatoren für die stereoselektive Hydrierung des internen Alkins 2-Hexin. In einem zweiten, kleineren Teil wird neben funktionalen Trägermaterialien das Potential einer alternativer Herstellungsmethoden zur Synthese geträgerter Adams-Katalysatoren durch Immobilisierung einer wasserlöslichen oxidischen Platinvorläuferverbindung betrachtet. Die Leistungsfähigkeit dieser Katalysatoren wird anhand der chemoselektiven Hydrierung von *o*-Chlornitrobenzol und des  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyds Citral sowie der CO-Oxidation untersucht. Die folgenden Abschnitte geben zunächst eine Übersicht über Präparationsmethoden und Anwendung oxidischer Edelmetallkatalysatoren bzw. über die Parameter, die den Verlauf selektiver Hydrierungen beeinflussen.



## 2 Stand Wissenschaft und Technik

### 2.1 Herstellung heterogener Trägerkatalysatoren

#### 2.1.1 Entwicklung neuer Synthesemethoden

Für die Herstellung heterogener Katalysatoren kann die technische Chemie auf ein weitgefächertes Methodenarsenal zurückgreifen, dessen Breite sich aus den vielfältigen Anforderungen an diese Materialien ergibt: Sie sollen sich durch eine definierte Struktur, eine hohe Selektivität, eine hohe Effizienz in Raum und Zeit, eine lange Lebensdauer, eine hohe Vergiftungsresistenz, ein einfaches *scale-up* und nicht zuletzt durch geringe Herstellkosten auszeichnen. Übersichten über die gegenwärtig industriell etablierten Katalysatorpräparationsverfahren erscheinen kontinuierlich in der wissenschaftlichen Literatur [20–24], weswegen auf eine erneute Darstellung an dieser Stelle verzichtet wird. Tabelle 2.1 zeigt stattdessen eine kurze Gliederung der diesen Verfahren zugrundeliegenden Synthesekonzepte; eine beispielhafte, sehr ausführliche tabellarische Übersicht über die zur Präparation von  $\text{SiO}_2$ -geträgertem Platin anwendbaren Methoden findet sich bei Regalbuto *et al.* [25]. Zu Beginn der vor gut 170 Jahren aufkeimenden Katalyseforschung (Berzelius) wurde für die Katalysatorherstellung in „alchemistischer“ Weise auf die Erfahrungen der wässrig-anorganischen Metallchemie zurückgegriffen; eine Wissensbasis, die – gemessen an den Produktionskapazitäten – bis in die heutigen Tage ihre Bedeutung bewahrt hat. Die auf ihr aufbauende Methodik hat sich jedoch grundlegend gewandelt, wie beispielsweise Thomas eindrucksvoll am Beispiel der mikro- und mesoporösen Feststoffkatalysatoren demonstriert [26].

Einen ersten Meilenstein in der Entwicklung neuer Katalysatoren und -präparationsverfahren markierte die Suche nach einem effizienten Ammoniaksynthesekatalysator: Im Jahr 1909 begann Alwin Mittasch mit der systematischen Suche nach einem Katalysator ausgehend von Eisenoxid; der auf Basis dieser **empirischen Forschung** „gefundene“ Katalysator ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ ) ist bis heute nahezu unverändert in Gebrauch. Für diese Entwicklung (iterativ-rekursives Optimierungsverfahren [27]) waren jedoch ca. 20000 Versuche nötig; ein Zeitbedarf, der heutzutage unerschwinglich wäre.

Tabelle 2.1: Verfahren zur Präparation heterogener Katalysatoren und die zugrundeliegenden Synthesekonzepte

Synthesekonzept	Präparationsmethode(n)
Templat aus einem Gemisch mit dem präformierten Aktivzentrum herauslösen	Raney-Katalysatoren
physikalische Abscheidung des Aktivzentren-Vorläufers auf einem präformierten Träger mit nachfolgender Reduktion	Wet Impregnation (IMP), Incipient Wetness (IW)
chemische Abscheidung des Aktivzentren-Vorläufers auf einem präformierten Träger mit nachfolgender oder in-situ-Reduktion	(Homogeneous) Deposition-Precipitation ([H]DP), (Metal Organic) Chemical Vapor Deposition ([MO]CVD), Surface Organometallic Chemistry (SOMC), photochemische Abscheidung
gemeinsame chemische Abscheidung des Aktivzentren- und Träger-Vorläufers	Sol-Gel, Coprecipitation
physikalische Abscheidung (semi-) präformierter Aktivzentren auf einem präformierten Träger	Immobilisierung kolloidaler Metalle oder ihrer kolloidalen Vorläufer

Einen Wendepunkt zur Erleichterung eines solchen Aufwandes markieren die frühen 1990er Jahre, in denen erstmals die ursprünglich im Rahmen der Pharmaforschung etablierten **kombinatorischen Hochdurchsatzverfahren** für die Materialwissenschaft und Katalysatorsynthese angewandt wurden. Hiermit war es fortan möglich, eine große Menge an Katalysatoren durch gleichzeitige Variation vieler Parameter zu synthetisieren und in parallelisierten, automatisierten (hauptsächlich Gasphasen-) Apparaturen einem einfachen Aktivitätstest zu unterziehen [28, 29]. Einer frühen Euphorie folgte jedoch rasch die ernüchternde Einsicht, dass eine simple Parallelisierung zwar einen enormen Zuwachs in der Datenerfassungsrate während eines Entwicklungszyklus erlaubt, jedoch bei komplexeren Systemen dennoch rasch an ihre Leistungsgrenzen stößt. Zudem ist eine große Menge experimentell ermittelter Daten wertlos, wenn keine geeigneten Methoden zu ihrer schnellen Verarbeitung, Auswertung und Interpretation existieren. Diesem Problem des *data mining* wurde durch die Entwicklung von Methoden wie der statistischen Versuchsplanung oder der Nutzung von auf neuronalen Netzen basierenden Algorithmen Rechnung getragen [30]. Um durch kombinatorische Methoden neben einfachen Reaktivitätsaussagen auch Informationen über das Verhalten von Katalysatoren in selektivitätsbehafteten Reaktionen zu erhalten, sind in jüngster Zeit intelligente Analysenverfahren entwickelt worden; ein Highlight stellt beispielsweise die Integration von Reaktion und Analyse in katalytisch aktiven GC-Säulen dar [31].

Als eine dritte Säule neben den empirischen und kombinatorischen Methoden haben sich in den 1970er Jahren **wissensbasierte Synthesen** herausgebildet, die sich zur Erlangung eines grundlegenden Verständnisses der einer Katalysatorsynthese zugrundeliegenden (physiko-) chemischen Prozesse interdisziplinärer Untersuchungen und Erkenntnisse angrenzender Bereiche (wie der Materialwissenschaft) bedienen [32, 33]. Das für den Vortrieb in der Entwicklung neuer Katalysatoren essentielle Verständnis des Zusammenhangs zwischen Mikrostruktur und katalytischen Eigenschaften fußt seit dieser Zeit maßgeblich auf ausgeklügelten Charakterisierungsverfahren, die einen Einblick in die morphologischen, chemischen und elektronischen Zustände von Aktivzentren gestatten (s. Tab. 2.2). Zum gegenwärtigen Zeitpunkt beschäftigen sich zahlreiche wissenschaftliche Veröffentlichungen mit eingehenden Präparationsstudien, die durch systematische Variation von Syntheseparametern deren Bedeutung für die katalytische Anwendungsreaktion im Sinne eines **rationalen Katalysatordesigns** zu erfassen suchen (Au/Oxidträger [34], Au/TiO<sub>2</sub> [35], Pt/C [36], Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [37], Pd-Kolloide [38]). Der integrale Bestandteil einer wissensbasierten Katalysatorentwicklung ist die Fähigkeit, durch elaborierte Synthesemethoden katalytisch aktive Zentren samt ihrer dreidimensionalen (Träger-) Umgebung in Größe und Morphologie maßzuschneidern; Beispiel hierfür sind die herausragenden Arbeiten von Somorjai *et al.* über die Verquickung kolloidaler und templatgestützter Synthesemethoden [39]. Der in der Literatur häufig gebrauchte Terminus einer "gezielten Steuerungsmöglichkeit" von Partikelgröße und -morphologie ist eigentlich irreführend, da nicht die Kenntnis einfacher, allgemeingültiger Bildungsmechanismen eine deduktive Bestimmung der Präparationsparameter gestattet, sondern in der Regel mehrere empirisch gefundene quasi-mathematische Abhängigkeiten *a-posteriori* ohne Möglichkeit einer vollständigen physikochemischen Interpretation beschrieben werden. Dass der Begriff des "Katalysatordesigns" zwar eine treibende, aber nie ganz zu erreichende Zielvorstellung bleiben wird, zeigt sich in der Tatsache, dass bei allem physikochemischen Wissen die Testung der Katalysatoren im Mikro- und Pilotmaßstab eine unabdingbare Voraussetzung für ihren Einsatz bleibt [40].

Als Nahtstelle zwischen kombinatorischer und wissensbasierter Forschung können Bestrebungen verstanden werden, einen Katalysator neben den klassischen Analysenverfahren auch durch das (Aktivitäts-, Kinetik- und Selektivitäts-) Verhalten in einem Satz von Modellreaktionen zu beschreiben und dieses zusammen mit den physikalisch-chemischen Charakteristika in einem auf dimensionslosen Zahlen basierenden "Profil" (*scorecard*) zu erfassen. Ein solches *profiling* gestattet es, die für eine neue Anwendungsreaktion infragekommenden Katalysatortypen durch Analogieschlüsse vorzuselektieren und so den für eine Versuchsplanung erforderlichen Parameterraum einzugrenzen [41].

## 2 Stand Wissenschaft und Technik

Tabelle 2.2: Charakterisierungsverfahren für Nanopartikel bzw. Katalysatoren

Charakterisierungsmethode	gewinnbare Informationen über Nanopartikel bzw. den gesamten Katalysator
Transmissionselektronenmikroskopie ( <i>transmission electron microscopy</i> , TEM)	Größenverteilung und Morphologie
Energie-disperse Röntgenanalyse ( <i>energy dispersive X-ray analysis</i> , EDX)	chem. Zusammensetzung
Rastertunnelmikroskopie ( <i>scanning tunneling microscopy</i> , STM)	mittlere Größe, elektron. Eigenschaften
Rasterkraftmikroskopie ( <i>atomic force microscopy</i> , AFM)	Größe
Röntgenkleinwinkelstreuung ( <i>small angle X-ray scattering</i> , SAXS)	Größenverteilung, Agglomerationsverhalten in Lösung
Röntgenpulverdiffraktometrie ( <i>X-ray diffraction</i> , XRD)	Größenverteilung und Kristallstruktur
Röntgenabsorptionsspektroskopie ( <i>extended X-ray absorption fine structure</i> , EXAFS; <i>X-ray absorption near-edge structure</i> , XANES)	Koordinationszahl, Oxidationsstufe und Gitterabstände während Formierung und katalytischer Anwendung
Röntgenphotoelektronenspektroskopie ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , XPS)	Oxidationsstufe
Kernmagnetische Resonanzspektroskopie ( <i>nuclear magnetic resonance</i> , NMR)	metallische Eigenschaften, Adsorbate
Ultraviolett (UV-) Spektroskopie	Aggregationsverhalten (evtl. Reduktionsgrad)
Infrarot (IR-) und Raman-Spektroskopie	Adsorbate
Diffuse Reflektions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)	Adsorbate
Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR, EPR)	Paramagnetische Spezies, (+ elektronische Eigenschaften des Trägers)
Mikrokalorimetrie	(quantitative) Adsorptionseigenschaften
Temperaturprogrammierte Desorption, Oxidation und Reduktion (TPD, TPO, TPR)	chemische Zusammensetzung, Adsorbate
Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (AES-ICP)	Metallgehalt des Katalysators
Physi- und Chemisorptionsverfahren	texturelle Eigenschaften von Träger und Katalysator

Die nachfolgenden Abschnitte geben einen Überblick über (a) die Erkenntnisse wissenschaftlicher Katalysatorsynthesen unter Beteiligung bzw. in Abwesenheit eines Trägermaterials sowie (b) die Reaktivität der mit diesen Methoden erhaltenen Katalysatoren.

### 2.1.2 Einflußfaktoren auf die Erzeugung von Aktivzentren unter Beteiligung des Trägers

#### 2.1.2.1 Vorläuferverbindungen

Zu den in der wissenschaftlichen und technischen Literatur mit Abstand am häufigsten vorkommenden Vorläuferverbindungen für heterogene Edelmetallkatalysatoren zählen die komplexen Chlorosäuren (wie Hexachloroplatinsäure  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  [häufig als *chloroplatinic acid*, CPA, abgekürzt], Tetrachloropalladiumsäure  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  bzw. ihre Na- und K-Salze), die Tetraammin-Verbindungen ( $[(\text{Pd/Pt})(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ,  $[(\text{Pd/Pt})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ) und die Nitrats, die sich alle durch ihre leichte Wasserlöslichkeit und niedrige Herstellkosten auszeichnen (Chloride sind dabei billiger als Nitrats). Die wasserfreien Chloride wie  $(\text{Pd/Pt})\text{Cl}_2$ ,  $(\text{Pd/Pt})\text{Cl}_4$ ,  $(\text{Pd/Pt})\text{Br}_4$ , sind dagegen deutlich schwerer löslich, und die als halogenidfreie Quellen verwendbaren Acetate sind gar nur in organischen Lösemitteln anwendbar. Als halogenidfreie, wasserlösliche Vorläuferverbindungen können die von King patentierten Lactate [42] oder im Falle von Platin das Tetraamminplatinacetat  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OAc})_2$  [43] bzw. -hydroxid  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  [44] verwendet werden.

Die in Lösung tatsächlich vorliegende Spezies ist dabei nur in den seltensten Fällen mit der Summenformel der Vorläuferverbindung zu beschreiben; vielmehr stellt sich insbesondere in wässrigen Lösemitteln ein komplexes, pH-, konzentrations- und temperaturabhängiges **Hydrolysegleichgewicht** der verschiedenen, durch schrittweisen Ligandenaustausch beschreibbaren Intermediate ein. Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür bieten die von Regalbuto *et al.* an Hexachloroplatinsäure mittels EXAFS vorgenommenen Untersuchungen [45], welche in Erweiterung früherer Modelle von Sillen und Martell [46] (Abb. 2.1 a) die Aufstellung eines pH-abhängigen Hydrolyse-Netzwerks gestatten (Abb. 2.1 b). Die je nach Natur des Zentralmetalls und der Liganden unterschiedliche Lage der Hydrolysegleichgewichte bzw. die unterschiedlich großen Dissoziationskonstanten machen deutlich, dass nicht beliebige Vorläuferverbindungen für die Präparation eines Edelmetallkatalysators eingesetzt werden können. Weitere entscheidende Aspekte im Hinblick auf die Erzeugung metallischer (reduzierter) Nanopartikel sind die Reduktionspotentiale der Edelmetallspezies (bei Flüssigphasenreduktionen) bzw. ihre thermische Stabilität (bei Gasphasenreduktion).

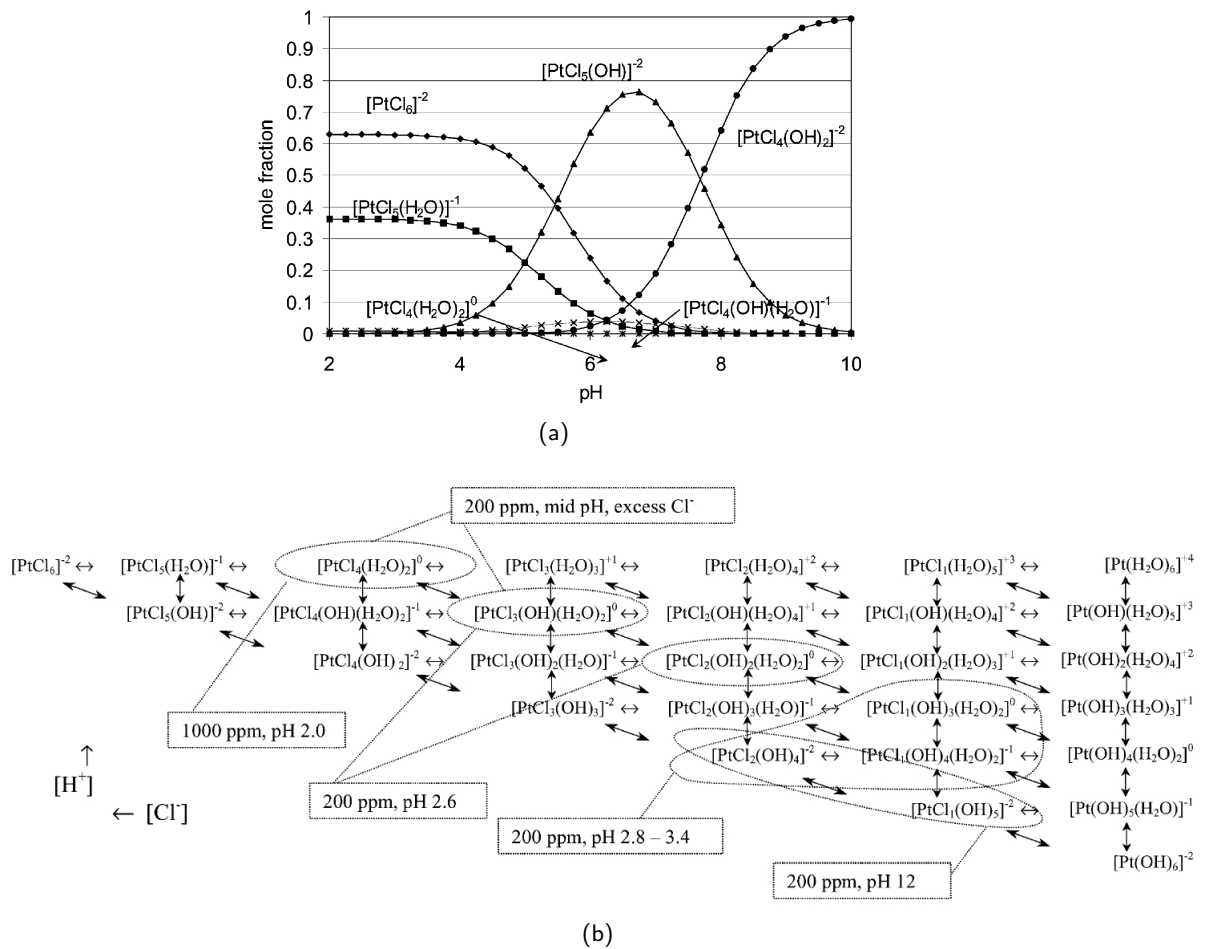


Abbildung 2.1: (a): pH-abhängiger Konzentrationsverlauf chlorhaltiger Pt(IV)-Spezies in Lösung; (b): Reaktionsnetzwerk der Hydrolyse von Hexachloroplatinsäure (beides aus [45])

Über den Einfluß des Hydrolysegleichgewichts kommt vor allem dem pH-Wert eine entscheidende Bedeutung nicht nur für die erzielbare Metallbeladung des Trägers, sondern auch für die **räumliche Verteilung** des Edelmetalls im Trägerkorn zu. So kann in Abwesenheit eines Reduktionsmittels ein hoher pH-Wert eine Auffällung (*deposition-precipitation*) auf den Träger unter Bildung von Schalenkatalysatoren bewirken, in denen das Edelmetallhydroxid ausschließlich in einer wenige Nanometer dicken äußeren Schicht des Trägerkorns lokalisiert ist. Bei niedrigeren pH-Werten bilden die Hydroxide kolloidale Partikel aus, die tiefer in das Porensystem des Trägers eindringen können, und unter stark sauren Bedingungen kann eine homogene Verteilung des Metalls über das ganze Trägerkorn realisiert werden. Insbesondere für solche Anwendungsreaktionen, bei denen ein reaktives Intermediat das Zielprodukt darstellt, ist der Einsatz von Schalenkatalysatoren sinnvoll; allerdings bedingt die unter diesen

Bedingungen kinetisch kontrollierte Fällung oft eine recht breite Verteilung von Durchmesser und Morphologie der entstehenden Edelmetallhydroxid-Partikel.

Neben der Metallbeladung und der räumlichen Verteilung des Metalls im Träger kann durch eine Veränderung des pH-Werts auch eine Variation des **Oxidationszustandes** der abgeschiedenen Metallspezies erreicht werden. So konnte Guan *et al.* bei der Photodeposition von CPA auf  $\text{TiO}_2$  einen Anstieg der Oxidationszahl der abgeschiedenen Metallspezies mit steigendem pH-Wert beobachten; gleichzeitig zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen der Katalysatoren eindrucksvoll, dass die Dispersität der platinhaltigen Partikel mit steigendem pH-Wert wächst [47] (Abb. 2.2).

Die Auswahl der für ein bestimmtes Metall verwendbaren Vorläuferverbindung hat neben dem Ausmaß der Metallbeladung des Trägers auch Konsequenzen für den weiteren Herstellungsprozeß. So ist bekannt, dass zur vollständigen Thermolyse chloridhaltiger Pd-Vorläuferverbindungen bei der Calcination des Grünkörpers<sup>1</sup> höhere Temperaturen nötig sind als bei Verwendung der entsprechenden Nitrats [48]. Dies eröffnet im Falle der Nitrats den Vorteil, dass durch die milderen Calcinationsbedingungen Sinterungseffekte in ihrem Ausmaß zurückgedrängt werden. Die mit der Temperaturniedrigung erzielbare Herstellkostensenkung wird jedoch über einen höheren Beschaffungspreis des Nitrats im Vergleich zum Chlorid wieder amortisiert.

### 2.1.2.2 Trägermaterialien

Abgesehen von Vollkatalysatoren stellt das Trägermaterial einen integralen Bestandteil eines heterogenen (Edel-) Metallpulverkatalysators dar, der durch die Aufrechterhaltung einer großen spezifischen Oberfläche des Metalls (Stabilisierungseffekt) maßgeblich zu einer dauerhaft hohen Aktivität bei möglichst geringem Metalleinsatz beiträgt. Durch die enge Anbindung an die Aktivzentren soll er darüberhinaus für eine verlustfreie und einfache Abtrennung des teuren, möglicherweise toxischen und das Produkt verunreinigenden Edelmetalls sorgen. Neben diesen elementaren Aspekten können funktionale Trägermaterialien auch eine katalytische Funktion einnehmen, indem sie chemisch (z. B. über saure Funktionen in Hydrocyclisierungskatalysatoren [49]), physikalisch (z.B. über *shape selectivity* in mesoporösen Trägern von Isomerisierungskatalysatoren) oder elektronisch (z.B. erhöhte Redoxaktivität eines Katalysators auf Basis eines leitfähigen Polymerträgers [50]) in den Mechanismus der zu katalysierenden Reaktion eingreifen; in einigen Fällen ist gerade die Nahtstelle zwischen

---

<sup>1</sup>Grünkörper: mit Metall beladener Katalysatorvorläufer, der zur Erzeugung des eigentlichen Katalysators noch eines thermischen Aktivierungsschrittes bedarf.

Träger und Metallpartikel das katalytisch aktive Zentrum (z. B. niedervalente Ti-Spezies in Au/TiO<sub>2</sub> für die Selektivhydrierung  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Aldehyde [51]).

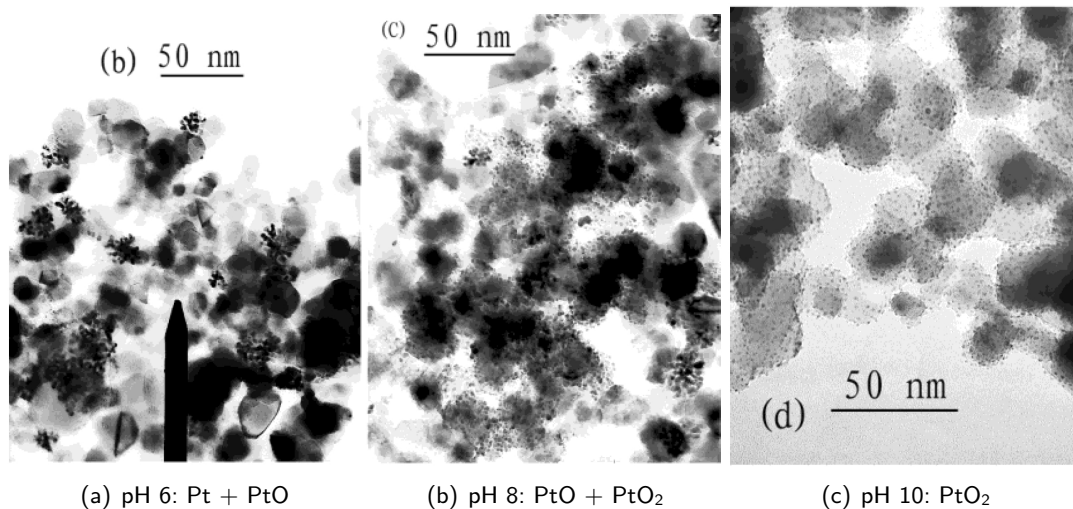


Abbildung 2.2: TEM-Aufnahmen und Oxidationszustand von Pt/TiO<sub>2</sub>, das von Guan *et al.* [47] durch Photodeposition von CPA bei verschiedenen pH-Werten erhalten wurde.

Während das Trägermaterial-Spektrum zu Forschungszwecken publizierter Katalysatoren recht breit ist, kommen auf industrieller Ebene nahezu ausschließlich Oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>), CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, Zeolithe und Kohlenstoffe (Aktivkohle, Ruße, Graphit)<sup>2</sup> zum Einsatz. Unter den 69 von durch Edelmetallen katalysierten Reaktionsklassen nutzen 9 von ihnen ausschließlich Kohlen als Trägermaterial [53]; die Zahl der Anwendungsbeispiele je Metall steigt in der Folge Ir < Ru < Rh < Pt ≈ Pd [54]. Nicht zuletzt für feinchemische Applikationen bietet der Einsatz von Kohlenstoffträgern eine Reihe von Vorteilen:

- Hohe chemische Stabilität in einem weiten pH-Bereich,
- hohe thermische Stabilität; unter inerten Bedingungen bis zu 1000°C,
- leichte Formgebung,
- große spezifische Oberfläche und Porenvolumina,
- niedrige Herstellkosten und
- ein kostengünstiges Metallrecycling durch einfaches Abbrennen des Trägers.

<sup>2</sup>Zu den gängigen Lieferanten zählen u.a. folgende Firmen: CECA Specialty Chemicals, Calgon Carbon Corp., Chemviron Carbon, Clarimex SA de CV, Haycarb Ltd., Kuraray Chemical Co., Ltd., MeadWestvaco Corp., NORIT Americas, Inc., Osaka Gas Chemicals Co., Ltd., PICA [52]



**Aktivkohleträger** werden ausschließlich aus natürlicher Biomasse wie Hölzern (Birke, Lärche, Buche, Espe), Rinden, Torfen, Ligninen, Steinfruchtkernen, Nußschalen oder fossilen Kohlenstoffquellen (Graphite, Anthrazite) gewonnen<sup>3</sup>. Hierzu wird die Biomasse unter Bildung eines Materials mittlerer spezifischer Oberfläche ( $S_{spez} \approx 400-500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) für kurze Zeit bei hohen Temperaturen verkocht und anschließend zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche physikalisch durch Behandlung mit Wasserdampf aktiviert [56]. Dabei werden im wesentlichen die Harz- und Teeranteile sowie der Anteil  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffs aus dem verkochten Zwischenprodukt unter Bildung einer ungeordneten, häufig multimodalen und interpenetrierender Porenstruktur entfernt ( $S_{spez} > 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Alternativ zur Wasserdampfaktivierung wird häufig eine chemische Aktivierung angewandt, bei der die getrocknete Biomasse mit Phosphorsäure oder einer Zinkchloridlösung getränkt und anschließend in einem einstufigen Prozeß gleichzeitig verkocht und aktiviert wird. In einem anschließenden Waschschrift müssen diese (und sollten andere anorganische) wasserlöslichen Verunreinigungen so weit wie möglich wieder aus dem Aktivkohleträger entfernt werden. Die im Zuge der Aktivierungsprozesse ablaufende Chemie führt zur Entstehung einer Vielzahl verschiedener saurer oder basischer Oberflächenfunktionalitäten, die unterschiedlich stark dissoziiert sind und bei Variation des pH-Werts eine u.U. komplexe Veränderung der Oberflächenladung nach sich ziehen. Elektrische Oberflächenneutralität ist im Falle eines idealisierten, nur OH-Gruppen an seiner Oberfläche aufweisenden Kohleträgers bei einem solchen pH-Wert gegeben, bei dem alle OH-Gruppen in nichtprotonierter bzw. nichtdissoziierter Form vorliegen; dieser pH-Wert wird *point of zero charge* (PZC) genannt [57]. Unterhalb des PZC führt die Protonierung der OH-Gruppen zu einer positiven, darüber infolge Dissoziation zu einer negativen Oberflächenladung. Unter den hauptsächlich auf Kohleoberflächen vorzufindenden funktionellen Gruppen zählen jedoch nicht nur (alkoholische) OH-Gruppen, sondern vielmehr Carbonsäuren, Phenole, Lactone, Peroxide, Chinone, Anhydride und Pyrone (Abb. 2.3). Neben den bekannten spektroskopischen Methoden sind sowohl die Gesamtheit aller auf einer Kohleoberfläche vorliegenden protischen Gruppen über chemische Methoden bestimmbar (Zerewitinow-Reaktion [58]) als auch eine Differenzierung über Methoden wie die Böhm-Titration möglich [59]. Die Oberflächendichte dieser für die Adsorption von Metallvorläuferverbindungen notwendigen funktionellen Gruppen kann in einem gegebenen Aktivkohleträger, der sich beispielsweise durch eine vorteilhafte Textur, jedoch einen niedrigen "Funktionalisierungsgrad" auszeichnet, nachträglich durch Flüssigphasenoxidation (meist mit  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) erhöht werden; ein Beispiel bieten die elektrokatalytisch genutzten Pt/C-Katalysatoren von Rojas *et al.* [60].

---

<sup>3</sup>In der akademischen Forschung werden sogar Pflanzen selbst als Trägermaterialien untersucht; s. [55]

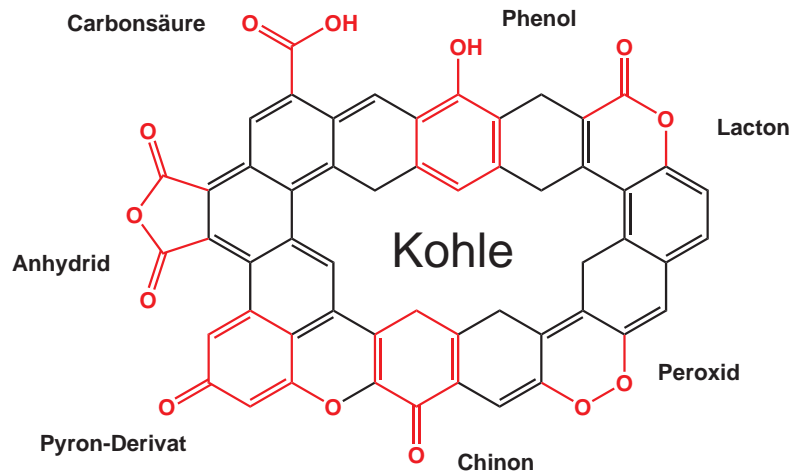


Abbildung 2.3: Modell einer Kohle-Oberfläche mit verschiedenen funktionellen Gruppen

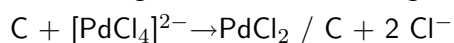
EXAFS-Untersuchungen von Lin *et al.* an kohlegetragerten Pd-Katalysatoren, die durch Adsorption kationischer ( $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ), anionischer ( $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ ) und neutraler ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ) Pd-Spezies hergestellt wurden, zeigen für alle drei Typen eine übereinstimmende Pd-C-Koordination bei 0.36 nm, die auf eine gleichartige, von der Pd-Vorläuferverbindung unabhängige Wechselwirkung zwischen Metall und Träger hindeutet [61]. Extensive Studien zur Synthese kohlegetragener Palladiumkatalysatoren durch Adsorptions- und Imprägnierungsverfahren mit chlorhaltigen Vorläuferverbindungen gehen auf Simonov zurück [62, 63]. Während einer konventionellen, unter nicht-inerten Bedingungen durchgeführten Imprägnierungssynthese eines kohlegetragenen Palladiumkatalysators kommen demnach dem Träger drei Funktionen zu:

1. Reduktion der Pd(II)-Spezies durch das "Elektronengas" der graphitischen Kohlenstoffkristallite; hierbei werden keine sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche erzeugt:



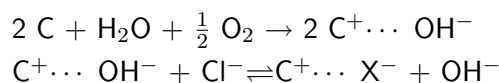
Der Reduktionsvorgang spielt sich dabei hauptsächlich an der Oberfläche der Kohlekörner ab, da i.d.R. die Geschwindigkeit des Ladungstransports innerhalb des Kohlekorns größer ist als die Diffusionsgeschwindigkeit der Pd(II)-Spezies in die Poren.

2. Freisetzung von Chlorid durch Ligandenaustausch mit der Kohleoberfläche:



3. Wirkung als Sauerstoffelektrode durch elektrochemische Reaktion der in den Kohleporen eingeschlossenen Luft; die hierbei erzeugten Oberflächenhydroxide können gegen

Chlorid ausgetauscht werden und führen so zu einer Erhöhung des pH-Werts der Imprägnierungslösung:



Neben den genannten Vorzügen erwächst aus der Variabilität der chemischen und physikalischen Oberflächenstruktur in Verbindung mit der Herkunft aus natürlicher Biomasse ein wesentlicher Nachteil der Kohleträger: die geringe Reproduzierbarkeit der Oberflächen- und damit der Adsorptionseigenschaften. Einflüsse von herkunftsbedingten morphologischen bzw. chemischen Eigenschaften von Kohleträgern auf die Eigenschaften der aus ihnen präparierten Trägerkatalysatoren sind beispielsweise von der rutheniumkatalysierten Hydrierung von Paracetamol [64], der rutheniumkatalysierten Ammoniakzersetzung [65] oder der palladiumkatalysierten Zimtaldehyd-Hydrierung [66] bekannt. Ein zweiter wesentlicher Nachteil von Kohlenstoffträgern besteht im hohen Anteil von Mikroporen am Gesamtporenvolumen, der während der Katalysatorpräparation durch Imprägnierung zwar einerseits zu hohen Dispersitäten adsorbierter Metallnanopartikel beiträgt, andererseits aber ihre Zugänglichkeit der Edukte zu den in diesen Poren lokalisierten Partikeln insbesondere in Flüssiphasenreaktionen stark einschränkt [67]. Eine der Bestrebungen, die unzureichende Reproduzierbarkeit von Kohleoberflächen zu umgehen, ist die synthetische Gewinnung von (strukturierten) Kohlenstoffen definierter Oberflächeneigenschaften. Abgesehen von Fullerenen [68], Glaskohlenstoff (v.a. bei elektrochemischen Untersuchungen), Graphitoxid [69] und Diamant [70] finden insbesondere Nanofasern (*carbon nano fibers*, CNFs) und -Röhren (*carbon nano tubes*, CNTs) steigende Beachtung in der Katalyse-Literatur [71, 72]. Für industrielle Anwendungen sind diese spezialisierten Materialien aufgrund der hohen Herstellkosten jedoch nicht konkurrenzfähig.

Wie die jeweils an sich schon komplexe und detailreiche Chemie der Vorläuferverbindungen und Präkursoren erahnen läßt, müssen bei der Synthese von Aktivzentren i. Ggw. eines (pulverförmigen oder verformten) Trägermaterials eine große Anzahl von Faktoren berücksichtigt werden, die dadurch ein maßgeschneidertes Design der Aktivzentren erschweren, wenn nicht unmöglich machen. Nichtsdestotrotz sind Bestrebungen unternommen worden, die vielschichtige Grenzflächenchemie konventioneller Katalysator-Präparationsverfahren wissenschaftlich zu durchdringen; ein frühes Review von Brunelle beschäftigt sich mit den Vorgängen bei den Adsorptionsvorgängen metallischer Koordinationsverbindungen auf oxidischen Trägern [73], weist jedoch eher einen deskriptiven Charakter auf. Zu den spezialisierten, aber dennoch herausragenden Arbeiten auf diesem Gebiet zählt das von Regalbuto entwickelte *revised physical adsorption*-Modell, das die Imprägnierung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  auf Aluminiumoxid detailliert mathe-

matisch zu beschreiben vermag [74, 75]. Das Modell wurde nach Vereinfachung auch auf die Systeme  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 / \text{SiO}_2$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 / \text{SiO}_2$  [25],  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 / \text{C}$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 / \text{C}$  [76] sowie  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 / \text{SiO}_2$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 / \text{C}$  erweitert [77].

Die beschriebene vielfältige Wechselwirkung zwischen Träger und Vorläuferverbindung während der Bildungsphase der Aktivzentren kann dadurch unterbunden werden, dass man bei der Präparation auf präformierte Aktivzentren zurückgreift, wie sie beispielsweise die Kolloide darstellen. Man "erkauft" sich die bei Trennung des Bildungs- und Depositionsvorgangs der Aktivzentren erreichte Parameterersparnis jedoch durch die Einführung neuer Parameter, die für die definierte Bildung von Kolloidpartikeln notwendig sind. So muß beispielsweise bei PVP-stabilisierten Rh-Nanopartikeln auf eine exakte Einhaltung der Zugaberate der Vorläuferverbindung geachtet werden [78]. Damit sind Präparationsverfahren auf Basis präformierter Aktivzentren nur dann (aber auch gerade dann!) lohnenswert, wenn diese entweder auf sehr vielen verschiedenen Trägermaterialien oder auf einem solchen Trägermaterial immobilisiert werden sollen, das sich von Charge zu Charge durch eine geringe Reproduzierbarkeit der Oberflächeneigenschaften ausweist, wie es bei den aus natürlicher Biomasse hergestellten Kohleträgern der Fall ist. Im Jahr 2000 wiesen Simonov *et al.* auf das Potential vorneutralisierter, kolloidales Palladiumhydroxid enthaltender Lösungen für die Katalysatorpräparation hin, untersuchten solche Materialien hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften jedoch nur sporadisch [62].

### 2.1.3 Einflußfaktoren auf die Erzeugung von Aktivzentren in Abwesenheit des Trägers I: Synthese und Stabilisierung metallischer Nanopartikel

#### 2.1.3.1 Methoden zur Erzeugung stabilisierter Metallkolloide

Nanopartikel definierter Größe und Form können grundsätzlich durch Zerteilung größerer (*top-down*-Ansatz) bzw. durch Agglomeration kleinerer Entitäten (*bottom-up*-Ansatz) synthetisiert werden, wobei insbesondere für den zweiten Ansatz auf eine breite Vielfalt an Fällungs-, Sol-Gel-, Mikroemulsions-, Hydrothermal- und weitere Methoden zurückgegriffen werden kann [79]. Dieses reichhaltige Spektrum ist zugleich ein Indiz für die funktionalen Eigenschaften nanoskaliger Systeme, die mannigfaltige Verwendung in Bereichen wie Optik, Datenspeicherung, Elektronik, Sensortechnik (*Surface Enhanced Raman Scattering*, SERS [80]), Wasserstoffspeicherung [81] und nicht zuletzt der Katalyse [82, 83] finden. Das Interesse an nanoskaligen Partikeln ist für diese Anwendungen vor allem mit dem als *quantum size effect* bezeichneten Phänomen begründbar, wonach Partikel sehr geringer Durch-

messer erheblich andere physikalische Eigenschaften aufweisen als die entsprechenden Bulk-Materialien. Das Hauptaugenmerk liegt neben mechanischen Eigenschaften (wie z.B. dem markant erhöhten Binnendruck) hierbei auf elektronischen Eigenschaften wie beispielsweise dem erniedrigten Fermi-Niveau oder der dem Übergang der Bandstruktur zu diskreten Energiezuständen [84], deren Auswirkungen auf die katalytischen Eigenschaften beispielsweise von Gold-Nanopartikeln von Claus *et al.* untersucht wurde [85].

Bereits über 200 Jahre vor der "Geburt" der wissenschaftlichen Kolloidchemie durch Faraday 1857 [86] und der Prägung des Kolloidbegriffs durch Graham im Jahre 1861 [87] wurde 1659 vom deutsch-niederländischen Chemiker Johann Rudolf Glauber über die Herstellung von Goldkolloiden durch Reduktion und Stabilisierung mit Zinnchlorid berichtet [88]<sup>4</sup>. Seither hat sich die Kolloidwissenschaft als eigenständiger Zweig der physikalischen Chemie herausgebildet, die sich mit der Thermodynamik, der Grenzflächenspannung, Benetzungs- und Sorptionsvorgängen sowie den Diffusions-, den elektrischen und rheologischen Eigenschaften disperser Systeme im Größenbereich von 1 bis 500 nm beschäftigt (für eine Übersicht zur Chemie der Edelmetallkolloide s. [90]). Für die gezielte Herstellung definierter Metallkolloide sind in den vergangenen Jahrzehnten die verschiedensten Methoden erarbeitet worden, wobei die leistungsfähigsten unter ihnen untrennbar mit dem Namen des Erfinders verknüpft bleiben werden: So beschreibt die Turkevich-Methode die Reduktion von (ursprünglich Gold-) Vorläuferverbindungen unter Rückflußbedingungen mit Citrat, das nach erfolgter Bildung der Metallnanopartikel auch zu deren Stabilisierung beiträgt [91]. Diese Stabilisierungswirkung kann jedoch ebenso wie die erzielbaren Metall-Dispersitäten bei Vergleich mit moderneren Methoden als gering erachtet werden. Verbesserungen in puncto Partikeldurchmesser und Kolloidstabilität erbrachte (hauptsächlich ebenfalls für Gold) die Brust-Schiffrin-Methode, bei der Metallnanopartikel (MeNP) in einem zweiphasigen System gewonnen werden. Der Reduktionsschritt vollzieht sich hierbei in wässriger Phase, wonach die gebildeten MeNP rasch durch Koordination an langkettige Thiole in eine Ölphase überführt und dort stabilisiert werden [92]. Weitere im Zusammenhang mit der Synthese und Charakterisierung von (Metall-) Kolloiden zu nennende Namen sind die von Astruc [93], Bönnemann [94], El-Sayed [95], Finke [96], Reetz [97], Schmid [98], Somorjai [99] und Toshima [100].

---

<sup>4</sup>Diese, und nicht - wie oft fälschlich dargestellt - die Cassius'sche Veröffentlichung über den Goldpurpur ist damit als eigentliche Pionierschrift über die wissenschaftliche Untersuchung der Kolloidherstellung anzusehen [89].

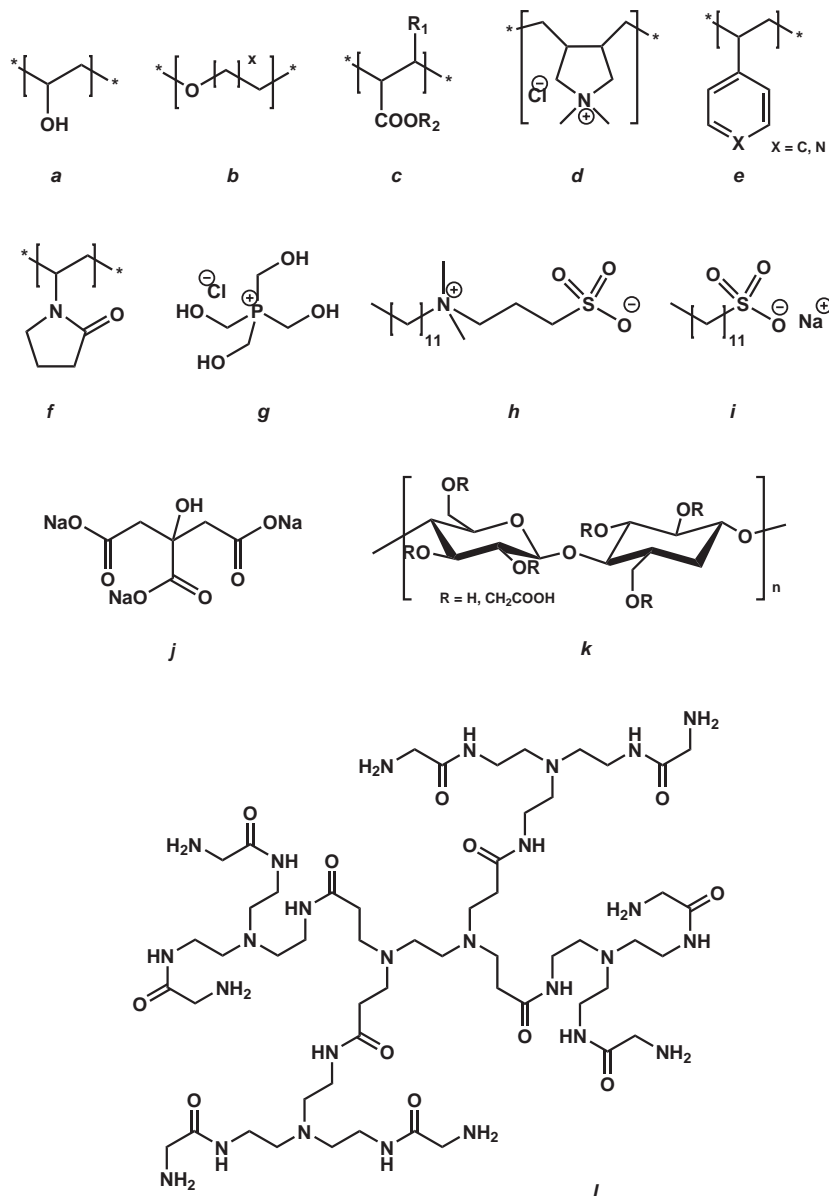


Abbildung 2.4: Strukturen typischer niedermolekularer und polymerer Kolloid-Stabilisatoren: (a) Poly(vinylalkohol), (b) Poly-(ethylenoxid) ( $x = 1$ ) bzw. Poly-(propylenoxid) ( $x = 2$ ), (c) Poly-(acrylsäure) ( $R = H$ ) bzw. Poly-(methacrylsäure) ( $R = CH_3$ ), (d) Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid), (e) Polystyrol ( $X = C$ ) bzw. Poly-(4-vinylpyridin) ( $X = N$ ), (f) Poly-(1-vinyl-2-pyrrolidon), (g) Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid, (h) 3-(N,N-Dimethyl-N-dodecylammonium)-propansulfonat, (i) Natriumdodecylsulfonat, (j) Natriumcitrat, (k) Carboxymethylcellulose, (l) ein aminoterminiertes Polyamidoamin-Dendrimer der zweiten Generation (G2NH<sub>2</sub>) PAMAM.

In der **wissenschaftlichen Literatur** der letzten 140 Jahre ist eine enorme Vielzahl an Kombinationen aus Metallvorläuferverbindungen, Reduktionsmitteln und Stabilisatoren zur Herstellung von (Edel-) Metallkolloiden publiziert worden, auf die an dieser Stelle nicht gesondert eingegangen werden soll; Abb. 2.4 zeigt die Strukturen einiger typischer Stabilisatoren. Von wenigen Ausnahmen [101–103] abgesehen, wurden in der Literatur ausschließlich Verfahren zur diskontinuierlichen Produktion von Metallkolloiden publiziert.

Die Notwendigkeit des Einsatzes von Stabilisatoren begründet sich aus der Tatsache, dass (kolloidale) Metall-Nanopartikel zumeist in einer Form vorliegen, die nicht der im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegenden Struktur entspricht [104]; Schmid spricht in diesem Zusammenhang von “Metallen im Embryonalzustand” [105]. Dies hat, vereinfacht gesprochen, zur Folge, dass Nanopartikel eine erhebliche Oberflächenspannung aufweisen, die das System durch Agglomeration der kleinsten Partikel zu minimieren bestrebt ist (Ostwald-Reifung); die reale Wachstumskinetik ist dabei erheblich komplizierter und kann u.a. durch autokatalytische Mechanismen beschrieben werden [106]. Dabei sind im unstabilisierten Fall nur solche Partikel “überlebensfähig”, deren Durchmesser oberhalb eines kritischen Wertes liegt; dieser Wert kann durch den Einsatz grenzflächenaktiver (die Oberflächenspannung beeinflussender) Stabilisatoren manipuliert werden. Anders als im Falle der zumeist durch hydrolytische (und damit Gleichgewichts-) Verfahren zugänglichen Oxidnanopartikel (s. Abschnitt 2.1.4.1) spielt in kinetisch kontrollierten Metallkolloid-Synthesen auch die Zugabegeschwindigkeit der Reagenzien eine bedeutende Rolle für die Größe der Nanopartikel [78].

Die Güte eines Kolloid-Stabilisators kann dabei mithilfe verschiedener Kennzahlen erfasst werden; zu den prominentesten unter ihnen zählen neben der sog. Gold-Zahl<sup>5</sup> die Silber-, die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -, die Schwefel- und die  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Zahl [107]. Diese verlaufen für einen gegebenen Satz Stabilisatoren nicht unbedingt synchron, was auf die stark systemspezifische Wirkung dieser Hilfsstoffe hindeutet. Im allgemeinen kann jedoch festgehalten werden, dass synthetische (wasserlösliche) Polymere den niedermolekularen Tensiden in ihrer Stabilisierungswirkung überlegen sind. Die Verwendung von Polymeren als Kolloidstabilisatoren fußt maßgeblich auf den Arbeiten von Rampino und Nord [108] Anfang der vierziger Jahre des 20. Jahrhunderts, die erstmals Polyvinylalkohol (PVA)-stabilisierte Pd- und Pt-Kolloide durch Hydrolyse von  $\text{PdCl}_2$  bzw.  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  mit Natriumcarbonat und nachfolgender  $\text{H}_2$ -Reduktion synthetisierten (erst 1985 bestimmte Hirai den nach dieser Methode erzielbare Partikeldurchmesser zu  $d_{Pd} = 70 \text{ nm}$  [109]). In der Flüssigphasenhydrierung von Nitrobenzol beobachteten sie dabei eine zunehmende Stabilität / Standzeit der Kolloide mit wachsender Kettenlänge des Polymers. Im Kontext dieser Arbeit höchst beachtenswert sind Bestrebungen, ein Polymer neben der

<sup>5</sup>Definiert als diejenige Konzentration der stabilisierenden Substanz (in mg pro 10 mL Dispersion), welche den Umschlag eines hochroten Goldsols nach violett durch 1 mL zehnprozentiger Kochsalzlösung verhindert.

Stabilisierung auch für eine Modifizierung der Nanopartikel im Hinblick auf die katalytische Anwendungsreaktion zu nutzen. Ein Beispiel hierfür bieten die von Sajiki *et al.* mit Polyethylenimin stabilisierten Palladiumkolloide, deren selektive Wirkung in der Partialhydrierung von Alkinen zu cis-Alkenen einer Interaktion zwischen Pd und der Stickstoff-Funktionalität des Polymers zugeschrieben wird [110].

Die Systemspezifität der Stabilisierungswirkung von Polymeren ist durch eine Betrachtung der bei Adsorption des Polymers an die Nanopartikel- / Adsorbensoberfläche freiwerdende Enthalpie generalisierbar. Die Adsorptionseenthalpie setzt sich dabei aus Beiträgen für die Polymer-Adsorbens-Wechselwirkung ( $Q_1$ ), die Lösemittel-Adsorbens-Wechselwirkung ( $Q_2$ ) und die Polymer-Lösemittel-Wechselwirkung ( $Q_3$ ) zusammen:  $\Delta H_{ads} = Q_1 - (Q_2 + Q_3)$ . Die Wechselwirkung zwischen dem Polymer und der Adsorbensoberfläche läßt sich in einen schwachen physikalischen Beitrag (Van-der-Waals-Kräfte, Dipol-Wechselwirkung, schwache Wasserstoffbrückenbindungen; typischerweise im Bereich von  $10^{-4} \text{ Jm}^2$ ) und einen chemischen Beitrag (kovalente, ionische oder koordinative Bindung) untergliedern. Relativ zur Oberfläche des Adsorbens kann das Polymer horizontal, vertikal oder unter Ausbildung von Schleifen orientiert sein (Abbildung 2.5); im Falle von Metalloberflächen lassen sich diese Grenzfälle durch Ermittlung des Adsorptionsindex'  $\alpha$  unterscheiden, der als Exponent aus einer Auftragung der Sättigungsbeladung der Metalloberfläche mit dem Polymer gegen die Polymer-Molmasse erhalten werden kann [111]:

$$B_{sätt} = k \cdot M^\alpha \quad (2.1)$$

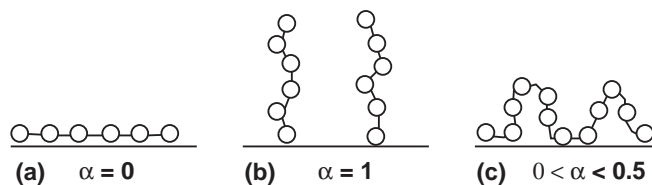


Abbildung 2.5: Orientierung von Polymeren zu Metalloberflächen in Abhängigkeit vom Adsorptionsindex  $\alpha$  (nach [111])

Im Unterschied zur wissenschaftlichen Literatur decken **Patente** über Kolloid-gestützte Katalysatorpräparationsverfahren naturgemäß jeweils einen breiten Bereich an Metall-Vorläuferverbindungen, Reduktions-/Fällungsmitteln und Stabilisatoren ab; auch eine Klassifikation nach Anwendungen erweist sich in manchen Fällen als problematisch. Insbesondere von asiatischen Unternehmen ist dabei eine Tendenz zur Patentierung von "Universalverfahren" sichtbar; so beschreiben Lu *et al.* ein Verfahren zur Herstellung kohlegeträgerter,



aus den verschiedensten Vorläuferverbindungen gewonnener Palladiumkolloide, die sich unter Stabilisierung mit diversen Polymeren und nach Reduktion mit nahezu allen bekannten Reduktionsmitteln für die Hydrierung fast jeder funktionellen Gruppe eignen sollen [112].

### 2.1.3.2 Einfluß der Syntheseparameter auf die Bildung PVP-stabilsierter Metallkolloide

Eines der meistverwendeten Polymere für die Stabilisierung von Nanopartikeln ist **Poly-(1-vinyl-2-pyrrolidon) (PVP)**, das Ende der siebziger Jahre des 20. Jahrhunderts insbesondere durch die (patentierten) Arbeiten von Hirai [113, 114] über die Darstellung von Edelmetallkolloiden mittels Alkohol-Reduktion bekannt wurde.

PVP selbst wurde erstmals 1939 von Reppe durch Lösungspolymerisation des aus  $\gamma$ -Butyrolacton durch Ringschluß mit Ammoniak und anschließende Vinylierung mit Acetylen gewonnenen Monomers hergestellt [115].<sup>6</sup> Bei Verwendung von PVP als Kolloid-Stabilisator in wässrigen Reaktionsmedien ist dessen begrenzte pH-Beständigkeit zu beachten: Starke Säuren führen zu Hydrolyse des Lactam-Rings unter Bildung von 4-Aminobuttersäure-Resten, während bei Einwirkung starker Basen wasserunlösliche, vernetzte Produkte gebildet werden<sup>7</sup>. Die Vielseitigkeit von PVP spiegelt sich in der großen Zahl entsprechender Veröffentlichungen, die (in deutlich unterschiedlicher Qualität) den Einfluß verschiedener Präparationsparameter auf Partikelmorphologie und katalytische Eigenschaften untersuchen; Tab. 2.3 zeigt eine repräsentative Auswahl.

PVP-stabilisierte Kolloide sind in organischen Lösemitteln, aber auch in wässrigem Reaktionsmedium für eine Vielzahl von Metallen wie Platin (Einträge 1-3), Palladium (Eintrag 4), Gold (Eintrag 5), Silber, Cobalt (Eintrag 6), Nickel (Eintrag 7), Ruthenium (Eintrag 8) oder Indium (Eintrag 9) zugänglich und können entweder in freier Form oder nach Immobilisierung auf einem Träger als heterogene Katalysatoren eingesetzt werden. Neben einer Vielzahl an Beiträgen zu monometallischen Kolloiden sind auch Arbeiten zu bimetallicischen Kolloiden publiziert worden (Einträge 10, 11), s. hierzu auch ein Review von Yu *et al.* [117].

In Abhängigkeit von den Synthesebedingungen können dabei die Größe, aber auch die Form der Kolloidpartikel stark variiert werden. Durch Einwirkung von Ultraschall oder Laserlicht

<sup>6</sup>Alternative Zugänge zum Monomer bieten die Umsetzung von  $\gamma$ -Butyrolacton mit Monoethanolamin und anschließende Dehydratisierung, die durch Behandlung mit Thionylchlorid bzw. Acetanhydrid und Eliminierung von HCl bzw. Essigsäure, aber auch katalytisch an Alkalisilicaten realisiert werden kann [116]. Das im Molmassenbereich 2.5 - 1300 kg/mol kommerziell erhältliche farblose, hygroskopische Pulver ist in Wasser und vielen organischen Lösemitteln (Alkoholen, Ketonen, Chlorkohlenwasserstoffen) löslich und findet als Binde-, Dispergier- und Verdickungsmittel breite Anwendung.

<sup>7</sup>Diese sind jedoch in Wasser quellbar und finden daher (unter der Bezeichnung "Popcorn-Polymere") Verwendung als Tabletten-Sprengmittel.

erhielten Cai *et al.* facettierte Goldpartikel stark unterschiedlicher Form (sphärisch bis blättrig) und Größe (Eintrag 12). In Übereinstimmung hiermit berichten Enomoto *et al.* von einer Beeinflussung der Morphologie 65-95 nm großer Goldpartikel durch das **PVP/Metall-Verhältnis**  $N$  (Eintrag 13). Während bei  $N = 0.9$  bzw.  $N = 6.2$  irreguläre bzw. quasi-sphärische Partikel dominieren, kann bei Anwendung von PVP im Stoffmengenverhältnis 2.5 bis 4.7 in einem seed-growth-Verfahren die Bildung polyedrischer AuNP erzielt werden. Wesentlich einfacher konnten El-Sayed *et al.* die Bildung tetraedrischer Platinpartikel durch geschickte Reaktionsführung erzielen (Eintrag 14). Neben der Beeinflussung der Partikelmorphologie kann eine Variation von  $N$  ebenso zur Veränderung der Partikelgröße herangezogen werden, wie Liu *et al.* [118] für Polyol-reduzierte Ru-Kolloide zeigen konnten. Eine Abnahme der Partikelgröße mit steigendem PVP/Ru-Verhältnis wird als zunehmende Behinderung des Partikelwachstums durch das Polymer interpretiert (Eintrag 8). Neben der Größe der (Primär-) Partikel kann einer Mitteilung von Toshima *et al.* zufolge auch der Durchmesser der aus ihnen zusammengesetzten Aggregate bzw. Überstrukturen die katalytische Aktivität beeinflussen (Eintrag 15). Während die Primärpartikelgröße von PVP/Metall-Verhältnis  $N$  nahezu unbeeinflusst bleibt, ist mit steigendem  $N$  eine Verkleinerung der Überstrukturen von 40 auf 10 nm zu verzeichnen, begleitet von einem moderaten, aber kontinuierlichen Anstieg der Hydrieraktivität; eine Interpretation dieses Phänomens erfolgt jedoch nicht.

In Abhängigkeit vom betrachteten Substrat läßt sich die Hydrieraktivität PVP-stabilsierter Edelmetallkolloide über die Stärke des zur Kolloid-Synthese eingesetzten **Reduktionsmittels** bzw. der Reduktionsbedingungen beeinflussen. Steigende Reduktionstemperaturen führen im Fall PVP-stabilsierter Ru-Kolloide zu abnehmenden Partikelgrößen (Eintrag 8). Wie Hirai [114] anhand der Hydrierung von Olefinen mit Rh-Kolloiden zeigen konnte, nimmt deren Partikelgröße mit steigendem Reduktionspotential ( $\text{MeOH} < \text{EtOH} < \text{MeOH} + \text{NaOH}$ ) von 3.4 auf 0.9 nm ab (Eintrag 16); in gleicher Abfolge steigt die Aktivität der Hydrierung interner, cyclischer und konjugierter Olefine. Bei terminalen Alkinen und Alkenen läßt sich hingegen keine analoge Tendenz beobachten. Neben Hydrierreaktionen sind ähnliche Effekte auch bei C-C-Kupplungsreaktionen wie der Heck-Reaktion zwischen p-Brombenzaldehyd und Butylacrylat bekannt; eine durch unterschiedliche Reduktionsbedingungen hervorgerufene Variation der Größe von Pd-Partikeln läßt gemäß Bradley *et al.* [119] die Struktursensitivität der Anwendungsreaktion erkennen (Eintrag 17).

Den Einfluß der **PVP-Kettenlänge** auf die Hydrieraktivität untersuchten Hirai *et al.* [120] anhand der Wasserstoffaufnahme in der Cyclohexen-Hydrierung mit Rh-Kolloiden (in  $\text{mol}(\text{H}_2) / (\text{mol}(\text{Rh}) \cdot \text{s})$ , Eintrag 18). Während sich eine Verlängerung der PVP-Kette von 360 auf 3250 Monomereinheiten (entspr.  $M_{\text{PVP}} = 40$  bzw. 360 kg/mol) weder auf die Rh-Partikelgröße

noch auf die Hydrieraktivität auswirkte, konnte bei Verwendung eines nur 90 Monomereinheiten enthaltenden Polymers eine von einer abnehmenden Partikelgröße begleitende sinkende Hydrieraktivität (3.1 vs. 5.5 mol(H<sub>2</sub>)/mol(Rh)-s) verzeichnet werden. Ein im Hinblick auf die katalytische Aktivität günstiger Einfluß längerer PVP-Ketten wurde von Hirai darüberhinaus für die Hydratisierung von Acrylnitril mit Kupferkolloiden beobachtet [121]: Eine Verdoppelung der Partikelgröße führt zu einer Verdreifachung der Acrylamid-Ausbeute (Eintrag 19). Im Zuge der genannten Untersuchung erwies sich darüberhinaus PVP zahlreichen anderen Polymeren wie PVA, Dextrin und Poly-(methylvinylether) (Kolloide niederer Aktivität) sowie Poly-(ethylenoxid), Cyclodextrin und Polyacrylsäure (keine Kolloidbildung) als Stabilisator überlegen. Gegenläufige Tendenzen (abnehmende Aktivität mit zunehmender Partikelgröße) wurden ca. 15 Jahre später von der gleichen Arbeitsgruppe für die Cyclooctadien-Hydrierung an Pd-Kolloiden beobachtet [122]. Auf Basis der Messung von Sedimentationsgeschwindigkeiten der Kolloide konnte ein Zusammenhang zwischen der verminderten Aktivität und einer zunehmenden Dicke der die Pd-Partikel umhüllenden Polymerschicht mit wachsender PVP-Kettenlänge hergestellt werden (Eintrag 20).

Neben dem Stabilisator und dem Reduktionsmittel können Kolloid-Partikelgröße und katalytische Aktivität ebenso durch Variation der Hydroxidionen-Konzentration (und damit verbunden des **pH-Werts**) beeinflusst werden. Im Falle der von Liu *et al.* [123] publizierten Pd- und Pt-Kolloide kann die mit einer erhöhten NaOH-Konzentration während der Kolloid-Präparation verbundene Aktivitätserhöhung für die Hydrierung von Dodecen und Cycloocten mit einer damit einhergehende Reduzierung der Partikelgröße in Zusammenhang gebracht werden (Eintrag 21). In Analogie zu Rh(III)-Verbindungen wird der Auftakt einer Reduktion mit Methanol über die Bildung eines Metall(II)-Methanol-Komplexes (Oxonium-Komplex) interpretiert. Steigende OH<sup>-</sup>-Konzentrationen beschleunigen laut Liu dessen anschließende Deprotonierung zu einem Methoxido-Komplex, der schließlich nach Umlagerung zum Hydrido-Komplex und weiterer Deprotonierung eine niedervalente Metall-Spezies generiert; Disproportionierung des Letzteren liefert schlußendlich das elementare Metall. Diese Beschleunigung der Reduktion wirkt sich laut Liu maßgeblich auf die Nukleations- und nur nachrangig auf die Wachstumsgeschwindigkeit des Kolloids aus, so dass kleinere Partikel resultieren. Hirai *et al.* untersuchten darüberhinaus den Einfluß von Basen auf die mit von PVP geschützten Pd-Kolloiden katalysierte Hydrierung von Cyclooctadienen (Eintrag 22). Sowohl der Zusatz von NaOH während der Kolloid-Synthese als auch ein Zusatz von NaOH oder Triethylamin während der katalytischen Reaktion zu einem ohne Basenzusatz hergestellten Kolloid (aber auch zu einem konventionellen Pd/C-Katalysator) konnten die Cycloocten-Ausbeuten (wenn auch geringfügig) erhöhen; ein alleiniger Einfluß veränderter Partikelgrößen scheidet somit in diesem Falle aus.

Die Partikelgröße und die katalytische Aktivität immobilisierter, PVP-geschützter Pd-Kolloide kann von der Natur des verwendeten **Trägermaterials** beeinflusst werden (Eintrag 23). So konnten Cazorla-Amoros *et al.* [124] bei Verwendung verschiedener Kohlematerialien eine Verdopplung der Pd-Partikelgröße nach Immobilisierung auf Aktivkohle beobachten. In der Flüssigphasenhydrierung von Phenylacetylen ist in der Trägerreihe Aktivkohle → Ruß → Nanoröhren eine Zunahme sowohl der *turn-over frequencies* (TOF) als auch der Styrol-Ausbeuten zu verzeichnen.

Weit seltener als die vorgenannten chemischen Parameter ist eine Variation physikalischer Parameter während der Kolloidherstellung untersucht. Eine phänomenologische Untersuchung des Einflusses der **Reduktionstemperatur** auf die Größe PVP-stabilsierter Palladiumnanopartikel durch Trzeciak *et al.* [38] läßt bei Reduktion mit Hydrazin ein Partikelgrößen-Minimum (5.9 nm) bei 85°C erkennen. Unterhalb dieser Temperatur bleibt die Partikelgröße weitgehend unverändert (6.9 nm), während eine Temperaturerhöhung zum Anwachsen der mittleren Partikelgröße führt (7.8 nm, Eintrag 24). Auch hier bleibt eine Interpretation der beobachteten Effekte aus.

Auffälliges Merkmal der Kolloid-Literatur ist die Dominanz von Metall-Partikeln im engen Größenbereich von 2 bis 5 nm; insbesondere für Pd und Pt sind chemische Verfahren rar, die den Größenbereich über die 10 nm-Grenze hinweg ausdehnen; ein Größenbereich, der insbesondere für solche katalytischen Anwendungen von Interesse sein sollte, die vornehmlich an hochkoordinierten Metallzentren (wie sie auf Partikelflächen zu finden sind) ablaufen (s. Abschnitt 2.2.2.2 auf Seite 48). Eine Alternative bietet laut Ma *et al.* [125] ein galvanostatisches (elektrochemisches) Reduktionsverfahren, das in Abhängigkeit von PVP/Metall-Verhältnis und der Stromstärke die Herstellung von 7-22 nm großen Palladiumpartikeln gestattet (Eintrag 25).

### 2.1.4 Einflußfaktoren auf die Erzeugung von Aktivzentren in Abwesenheit des Trägers II: Synthese und Stabilisierung oxidischer Nanopartikel

Für die Herstellung nanoskaliger Oxide findet sich in der wissenschaftlichen und Patentliteratur eine breites Methodenarsenal mit jeweils unzähligen Ausführungsformen und einer enormen morphologischen Vielfalt [126–130]. Einen hervorragenden Überblick über die Bildung von Metalloxid-Nanokristallen spezifischer Morphologie mithilfe nichthydrolytischer Syntheseverfahren geben auch Chen *et al.* [131] und Oskam *et al.* [132]. Der weit gefaßte Begriff "nanoskalig" umfasst dabei nanoporöse wie auch nanopartikuläre Systeme. Zur ersten Gruppe zählen u.a. die unter Verwendung von Endotemplaten gewinnbaren mesoporösen Silicaträger [133, 134]; das Verfahren ist jedoch auch auf Übergangsmetalloxide angewandt worden [135].

Tabelle 2.3: Literaturbeispiele zur Synthese und katalytischen Anwendung PVP-stabilisierter Edelmetallkolloide.

Eintrag	Metall-Vorläuferverbindung	PVP/M [mol/mol]	M <sub>PVP</sub> [kg/mol]	Reduktionsmittel	d <sub>TEM</sub> [nm]	Träger	Anwendungen (H: Hydrierung)	Zitat
1	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	33.5	40	MeOH	3-4	div. Oxide	trans-Stilben, Methylcinnamat (H)	[136]
2	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	55	10	MeOH	3.5	-	Ethylpyruvat (H)	[137]
3	Pt <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	55 60.5	40 10	H <sub>2</sub> MeOH	1.4 3.5	(Me-SiO <sub>1.5</sub> )(TiO <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub> (Me-SiO <sub>1.5</sub> )(TiO <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub>	2-Hexin (H) s.o.	[138]
4	H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	20	360	EtOH	2.4	-	Dehydroaromatisierung von Limonen	[139]
5	HAuCl <sub>4</sub>	6	10	NaBH <sub>4</sub>	4	ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α, β-ungesättigte Carbonylverbindungen (H)	[140]
6	AgCl CoCl <sub>2</sub>	9 9	10 10	NaBH <sub>4</sub> NaBH <sub>4</sub>	4 20	- -	Citral (H) s.o.	[141]
7	NiCl <sub>2</sub>	2	k. A.	NaBH <sub>4</sub>	3.8	-	-	[142]
8	RuCl <sub>3</sub> RuCl <sub>3</sub> RuCl <sub>3</sub> RuCl <sub>3</sub> RuCl <sub>3</sub> RuCl <sub>3</sub> RuCl <sub>3</sub> RuCl <sub>3</sub> RuCl <sub>3</sub> RuCl <sub>3</sub>	1 5 10 20 50 10 10 10 10 10	40 40 40 40 40 40 40 40 40 40	Ethylenglycol (197°C) Ethylenglycol (197°C) Ethylenglycol (197°C) Ethylenglycol (197°C) Ethylenglycol (197°C) Ethylenglycol (160°C) Ethylenglycol (180°C) Diethylenglycol (245°C) Triethylenglycol (285°C)	5.7 5.8 5.4 5.1 3.8 7.4 6.2 2.9 1.8	- - - - - - - - - -	- - - - - - - - - -	[118]
9	InCl <sub>3</sub>	20	630	NaBH <sub>4</sub>	95	-	-	[143]
10	[Rh(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> + [Pd(η <sup>3</sup> -allyl)Cl] <sub>2</sub>	15	40 (THF)	Vanadocen	1.9	-	Phenylacetylen, Chinolin (H)	[144]

Literaturbeispiele zur Synthese und katalytischen Anwendung PVP-stabilsierter Edelmetallkolloide (Fortsetzung)

Eintrag	Metall- Vorläuferverbindung	PVP/M [mol/mol]	$M_{PVP}$ [kg/mol]	Reduktionsmittel	$d_{TEM}$ [nm]	Träger	Anwendungen	Zitat
11	Pt(acac) <sub>2</sub>	0.5	55	Ethylenglycol	15	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO (H)	[145]
	Cu(acac) <sub>2</sub>	6.5	55	Ethylenglycol	4	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s.o.	
	Pt(acac) <sub>2</sub> + Cu(acac) <sub>2</sub>	0.1	55	Ethylenglycol	3.3	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s.o.	
12	HAuCl <sub>4</sub>	400	40	Ethylenglycol	6-400	-	-	[146]
13	HAuCl <sub>4</sub>	0.9-6.2	40	Ascorbinsäure	65-95	-	-	[147]
14	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	20	360	EtOH	3.9	-	Reduktion [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> mit S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[148]
15	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	1	40	EtOH / H <sub>2</sub> O	3.0	-	Methylacrylat (H)	[149]
	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	2	40	EtOH / H <sub>2</sub> O	2.4	-	s.o.	
	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	5	40	EtOH / H <sub>2</sub> O	2.7	-	s.o.	
	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	10	40	EtOH / H <sub>2</sub> O	2.7	-	s.o.	
	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	40	40	EtOH / H <sub>2</sub> O	2.4	-	s.o.	
16	RhCl <sub>3</sub>	40	360	MeOH / H <sub>2</sub> O	3.4	-	(Di-) Olefine (H)	[114]
	RhCl <sub>3</sub>	40	360	EtOH	2.2	-	s.o.	
	RhCl <sub>3</sub>	40	360	MeOH / NaOH	0.9	-	s.o.	
17	Pd(dba) <sub>2</sub>	32	30	1.5 bar H <sub>2</sub> (1.2 h)	3.7	-	Heck-Kupplung	[119]
	Pd(dba) <sub>2</sub>	32	30	1 bar H <sub>2</sub> (1 h)	2.8	-	s.o.	
	Pd(dba) <sub>2</sub>	32	30	1 bar H <sub>2</sub> (2 h)	2.3	-	s.o.	
	Pd(dba) <sub>2</sub>	32	30	4 bar H <sub>2</sub> (3 h)	1.7	-	s.o.	

Eintrag	Metall- Vorläuferverbindung	PVP/M [mol/mol]	M <sub>PVP</sub> [kg/mol]	Reduktionsmittel	Base/M [mol/mol]	d <sub>TEM</sub> [nm]	Träger	Anwendungen	Zitat
18	RhCl <sub>3</sub>	40	10	-	-	3.0	-	Cyclohexen (H)	[120]
	RhCl <sub>3</sub>	40	40	-	-	3.4	-	s.o.	
	RhCl <sub>3</sub>	40	360	-	-	3.5	-	s.o.	
19	CuSO <sub>4</sub>	40	10	NaBH <sub>4</sub>	-	4.8	-	Hydratisierung von Acrylnitril	[121]
	CuSO <sub>4</sub>	40	360	NaBH <sub>4</sub>	-	10	-	s.o.	
20	PdCl <sub>2</sub>	4	6	MeOH / NaOH	-	2.0	-	Cyclooctadien (H)	[122]
	PdCl <sub>2</sub>	4	25	MeOH / NaOH	-	2.1	-	s.o.	
	PdCl <sub>2</sub>	4	175	MeOH / NaOH	-	2.3	-	s.o.	
	PdCl <sub>2</sub>	4	574	MeOH / NaOH	-	2.5	-	s.o.	
21	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	40	40	MeOH / H <sub>2</sub> O	0	2.7	-	Dodecen, Cycloocten (H)	[123]
	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	40	40	MeOH / H <sub>2</sub> O	4 (NaOH)	1.9	-	s.o.	
	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	40	40	MeOH / H <sub>2</sub> O	8 (NaOH)	1.1	-	s.o.	
	PdCl <sub>2</sub>	40	40	MeOH / H <sub>2</sub> O	0 (NaOH)	2.7	-	s.o.	
	PdCl <sub>2</sub>	40	40	MeOH / H <sub>2</sub> O	4 (NaOH)	2.3	-	s.o.	
	PdCl <sub>2</sub>	40	40	MeOH / H <sub>2</sub> O	8 (NaOH)	1.9	-	s.o.	
	PdCl <sub>2</sub>	40	40	MeOH / H <sub>2</sub> O	12 (NaOH)	1.9	-	s.o.	
22	PdCl <sub>2</sub>	40	360	MeOH / NaOH	-	1.8	-	Cyclooctadien (H)	[109]
	PdCl <sub>2</sub>	40	360	MeOH / H <sub>2</sub> O	-	2.3	-	s.o.	
23	Pd(OAc) <sub>2</sub>	7	29	Ethylenglycol	-	2.4	-	-	[124]
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	7	29	Ethylenglycol	-	2.5	CNTs	Phenylacetylen (H)	
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	7	29	Ethylenglycol	-	2.6	Ruß	Phenylacetylen (H)	
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	7	29	Ethylenglycol	-	5.6	Aktivkohle	Phenylacetylen (H)	

## 2 Stand Wissenschaft und Technik

Literaturbeispiele zur Synthese und katalytischen Anwendung PVP-stabilsierter Edelmetallkolloide (Fortsetzung)

Eintrag	Metall- Vorläuferverbindung	PVP/M [mol/mol]	M <sub>PVP</sub> [kg/mol]	Reduktionsmittel	d <sub>TEM</sub> [nm]	Träger	Anwendungen	Zitat
24	PdCl <sub>2</sub>	19	40	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O (40 °C)	6.9	-	Methoxycarbonylierung von Iodbenzol	[38]
	PdCl <sub>2</sub>	19	40	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O (55 °C)	6.8	-	s.o.	
	PdCl <sub>2</sub>	19	40	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O (65 °C)	6.8	-	s.o.	
	PdCl <sub>2</sub>	19	40	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O (75 °C)	6.5	-	s.o.	
	PdCl <sub>2</sub>	19	40	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O (80 °C)	6.3	-	s.o.	
	PdCl <sub>2</sub>	19	40	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O (85 °C)	5.9	-	s.o.	
	PdCl <sub>2</sub>	19	40	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O (90 °C)	6.4	-	s.o.	
	PdCl <sub>2</sub>	19	40	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O (95 °C)	7.8	-	s.o.	
25	H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	270	8	elektrochem., 50 mA	22.2	-	-	[125]
	H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	270	8	elektrochem., 100 mA	7.6	-	-	
	H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	360	8	elektrochem., 50 mA	12.5	-	-	
	H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	540	8	elektrochem., 50 mA	10.1	-	-	

Im akademischen wie industriellen Bereich für die Herstellung nanopartikulärer Oxide häufig



vertreten sind dabei pyrolytische Verfahren, die zumeist für preisgünstige Oxide wie  $\text{TiO}_2$  angewandt werden [150]. Diese Technik ist jedoch auch im Edelmetallbereich anwendbar; so können Palladiumoxidpartikel durch Sprühpyrolyse bei hohen Temperaturen gewonnen werden, wobei die Pyrolysetemperatur eine Steuerung des Partikeldurchmessers im Bereich von 4 bis 40 nm gestattet [151]. Für edelmetallhaltige Systeme von ungleich größerer Bedeutung sind jedoch Herstellungsverfahren, die auf solvothermalen oder hydrolytischen Synthesen basieren. Das Problem der oftmals unzureichenden Immobilisierungsfähigkeit kolloidaler Nanopartikel auf Festbett-Trägern wird nach dem von Blanco Alvarez *et al.* beschriebenen Verfahren dadurch umgangen, dass die entsprechenden Kolloide zuerst auf einem hoch adsorptionsfähigen Aktivkohlepulver abgeschieden werden, dieses anschließend mit einem oxidischen Pulver zu Formlingen verpresst und die Kohle wieder herausgebrannt wird [152]. Die nachfolgende Übersicht beschränkt sich auf eine repräsentative Darstellung der gängigen Syntheseverfahren für unstabilisierte und stabilisierte Nanopartikel, z.T. auch für Materialien ohne chemokatalytischen Anwendungsbezug; dabei werden jeweils zuerst Übergangsmetalle allgemein und anschließend Edelmetalle behandelt. Für eine Beschreibung der entsprechenden katalytischen Anwendungen von Edelmetalloxiden wird auf Abschnitt 2.2.1 verwiesen.

### 2.1.4.1 Unstabilisierte Oxid-Nanopartikel

Die Darstellung unstabiler oxidischer Nanopartikel wird in der Literatur häufig beschrieben. Wie Matijevic *et al.* demonstrierten, üben der pH-Wert und die Natur von Gegenionen einen deutlichen Einfluß auf die Morphologie mikrokristalliner, monodisperser, auf hydrothermale Wege gewonnener Hydroxide von **Eisen**, **Aluminium** und **Chrom** aus [153]. Systematische Untersuchungen zur Auswirkung von Präparationsparametern auf die Synthese von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln wurden von Jolivet *et al.* unternommen; sie unterstreichen hierbei die Bedeutung der exakten Kontrolle der Synthesebedingungen (insbesondere des über eine adäquate Regeleinrichtung konstantgehaltenen pH-Werts) für die Gewinnung belastbarer Versuchsdaten. Es konnte gezeigt werden, dass der Partikeldurchmesser sowohl mit steigendem pH-Wert als auch mit steigender Ionenstärke monoton abnimmt, und dass die für ein sekundäres Partikelwachstum verantwortliche Ostwald-Reifung oberhalb eines von der Temperatur und Ionenstärke abhängigen kritischen pH-Werts vollständig unterbunden werden kann. Die Autoren ziehen den Schluß, dass die Nanostrukturierung des Magnetits ohne die Anwesenheit von Hilfsstoffen weniger auf eine kinetische als vielmehr auf eine thermodynamische Stabilisierung aufgefasst werden kann [154]. dass das in der Synthese von Oxidkolloiden verwendete Lösemittel oft eine stabilisierende Funktion übernimmt (und damit die Klassifizierung einer Kolloidsynthese als "stabilisatorfrei" eigentlich obsolet macht), konnten kürzlich Cao *et al.*

bei der Synthese von **Urandidoxid**-Kolloiden demonstrieren. Dabei zeigte sich, dass die Zusammensetzung des für die Thermolyse von Uranylacetylacetonat verwendeten Gemischs aus Oleylamin und Ölsäure eine exakte Einstellung der  $\text{UO}_2$ -Partikelgröße im Bereich 2 - 6 nm zuläßt [155]. Wird die Umsetzung stattdessen unter solvothermalen Bedingungen in Wasser durchgeführt, resultiert trotz Zugabe des Chelatisierungsmittels Ethylendiamin (en) ein Gemisch aus  $\text{UO}_2$ -Partikeln ( $d_{TEM} = 100 \text{ nm}$ ) und  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Fasern ( $d_{TEM} = 100 \times 1500 \text{ nm}$ ) [156]. Ein im Falle schwer reduzierbarer Elemente (u.a. für **Al-, Si-, W-, Ti- und Zn-Oxid**) breit einsetzbare Methode ist die von Feldmann *et al.* entwickelte Hochtemperaturhydrolyse mit definierten Mengen Wasser in Diethylenglycol bei  $180^\circ\text{C}$ , die in Abhängigkeit von der Vorläuferverbindungs- und Wasserkonzentration Partikel im Größenbereich von 30 bis 300 nm zugänglich macht [157]. Interessante Beispiele für Systeme definierter Morphologie sind darüberhinaus für andere Elemente innerhalb ( **$\text{In}_2\text{O}_3$** -Partikel mit einstellbarem Durchmesser im Bereich 4-10 nm [158],  $\beta\text{-MnO}_2$ -Nanofasern [159], skalierbare  $\text{ReO}_3$ -Partikel [160]) und außerhalb ( **$\text{Co}_3\text{O}_4$** -Quader mit  $0.25 \mu\text{m}$  Kantenlänge [161],  **$\text{Ni}(\text{OH})_2$** -Scheiben von 200 nm Durchmesser [162], skalierbare  **$\text{CoO}$** -Oktaeder [163]) des nanoskaligen Bereichs zu finden.

Nach Hérard kann **Palladiumoxid** durch Hydrolyse des Chlorids oder Nitrats mit NaOH ohne Stabilisatoren nicht in kolloidaler Form hergestellt werden, da die hierbei gebildeten 10 nm großen Primärpartikel rasch zu 200 nm großen Aggregaten koagulieren [164]; hierbei muß jedoch die in der Studie betrachtete hohe Hydrolysetemperatur hervorgehoben werden: Die Abwesenheit mono- bzw. polymerer Stabilisatoren muß nicht zwangsläufig mit einer verminderten Kolloidstabilität einhergehen. So berichten Henglein *et al.* über die Synthese 4.2 nm großer  $\text{MnO}_2$ -Kolloide durch Radiolyse von  $\text{KMnO}_4$  in wässriger Lösung bei pH 10 und  $20^\circ\text{C}$ , die auch nach achtstündigem Erhitzen unter Rückfluß nicht ausflocken [165] und auf die Bedeutung einer niedrigen Hydrolysetemperatur zur Erzielung einer hohen Kolloidstabilität hindeuten. Die Aussagekraft der Hérardschen Arbeit wird weiterhin dadurch relativiert, dass bereits 1966 ein Patent veröffentlicht wurde, dass die Herstellung von Palladiumoxidkatalysatoren durch Immobilisierung von bei Raumtemperatur präformierten PdO-Kolloiden beschreibt; letztere sind durch Vorneutralisation einer  $\text{PdCl}_2$ -Lösung mit  $\text{NaHCO}_3$  auf pH 6.0 synthetisiert worden und stabilisatorfrei auch bei RT stabil [166]. Eingehend haben sich 1998 Didillon *et al.* mit den bei der Bildung von Palladiumoxidkolloiden ablaufenden Vorgängen auseinandergesetzt und sich dabei neben der Gewinnung aus  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  hauptsächlich mit der Chemie des Palladiumnitrats auseinandergesetzt [167]. Demnach kann die Oxidbildung als ein Polymerisationsvorgang mit anschließender Dehydratisierung aufgefasst werden, bei dem kettenförmiges Palladiumhydroxid bei  $\text{pH} > 3$  durch Kondensation von  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  entsteht (Abb. 2.6). Die sehr rasche ( $k = 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) Bildung von  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  aus dem in Palladiumnitrat vorliegenden  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  führt im Falle einer thermischen

Initiierung zu recht großen PdO-Partikeln im Bereich  $d_{TEM} = 2.5 - 10$  nm, während ein Primärpartikel-Durchmesser von 1.8 - 1.9 nm aus einem baseninduzierten Ligandenaustausch resultiert. Wie gezeigt werden konnte, spielt für die Verteilung dieser Primärpartikel auf dem Träger im letzteren Fall zusätzlich auch der Modus der Neutraliation eine bedeutende Rolle. Wird die Palladiumnitratlösung durch langsame Zugabe von Natronlauge neutralisiert, koagulieren die Primärpartikel während der Immobilisierung auf  $Al_2O_3$  unter Bildung 30-170 nm großer Aggregate, was auf einen Anstieg des pH-Werts aus dem schwach sauren in den Neutralbereich zurückgeführt werden kann ("Fällung" der ungeladenen Kolloidpartikel). Wird dagegen umgekehrt die Palladiumnitratlösung zur vorgelegten Base hinzudosiert, führt die elektrostatische Abstoßung der aufgrund der Adsorption von  $OH^-$ -Ionen negativ geladenen PdO- und  $Al_2O_3$ - Partikel zu einem Erhalt der hohen Dispersion. Es verwundert nicht, dass alle drei Katalysatortypen ein sehr unterschiedliches Verhalten in katalytischen Anwendungsreaktionen zeigen (s. Abschnitt 2.3.2 auf Seite 56).

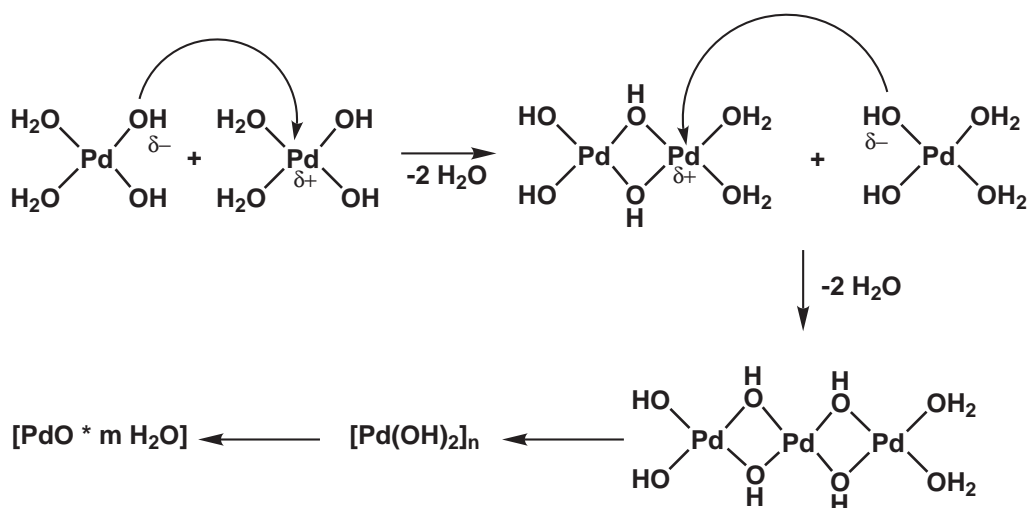


Abbildung 2.6: Reaktionsmechanismus der Bildung kolloidaler PdO-Partikel aus Hydroxo-Vorläuferverbindungen (nach [167])

Die Synthese von unstabilisiertem **Platindioxid** ist hauptsächlich für die Herstellung von sog. Adams-Katalysatoren [168, 169] interessant, die eine selektive Hydrierung von  $C=C$ -Doppelbindungen i. Ggw. von Carbonylgruppen [170] bzw. die Unterdrückung der konkurrierenden Hydrodechlorierung bei Hydrierung von Chlornitroaromaten [171] gestatten. Ein Nachteil konventioneller Adams-Katalysatoren ist neben dem hohen Preis pro Platinoberfläche (kein Trägerkatalysator!) und einer nicht auszuschließenden Chloridkontamination die sehr aufwendige Präparation aus einer Salzsäure [172]. Die Produkte dieser Schmelzsynthese sind oft einerseits von nicht reproduzierbarer Qualität [173] und andererseits i.d.R. ein

Gemisch aus Platin, Platindioxid und Natrium-Platinbronzen  $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ , wobei auch letzteren eine katalytische Aktivität zugeschrieben werden kann [174]. Nahezu alle alternativen, in der Literatur zur Präparation von *geträgerten* Palladium- und Platinkatalysatoren angewandten Präparationsrouten basieren auf der Hydrolyse von Halogenometallatspezies mit Base. Für die Herstellung von Platin(IV)(hydr)oxiden ist jedoch auch der umgekehrte Weg gangbar, entsprechend einer Kondensation von löslichem Hexahydroxoplatinat durch Zugabe von Säure (Abb. 2.7), der in der präparativen anorganischen Chemie als einzig "sauberer" Zugang zu Platin(IV)(hydr)oxiden anerkannt ist [175] und in der heterogenen Katalyse die Präparation vollständig halogenidfreier Platinkatalysatoren gestattet – eine Eigenschaft, die sich beispielsweise bei durch Chlorid inhibierbaren Anwendungsreaktionen als Vorteil erweist. In Anlehnung an den für auf konventionelle Hydrolyse basierenden Fällungsverfahren gebräuchlichen Terminus wird das Verfahren der säureinduzierten Auffällung nachfolgend als ***inverse deposition-precipitation*** (IDP) bezeichnet. Die Bildung hydratisierter Platindioxide ist in der (vor allem älteren anorganisch-chemischen) Literatur hinreichend beschrieben [176, 177], jedoch, von wenigen Ausnahmen [178] abgesehen, kaum als Präparationsroute für Trägerkatalysatoren publiziert bzw. patentiert.

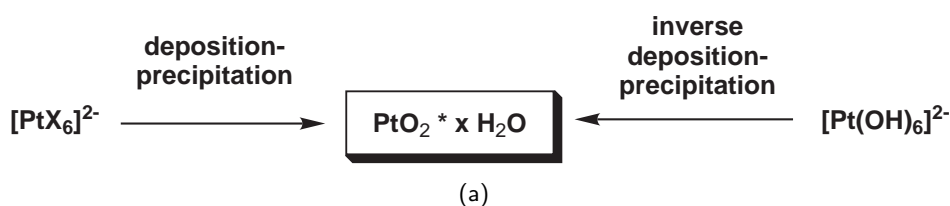


Abbildung 2.7: Syntheserouten zu Platindioxid

### 2.1.4.2 Stabilisierte Oxid-Nanopartikel

#### *Stabilisatoren: Übersicht*

Abgesehen von den bisher genannten Beispielen sind die durch Hydrolyse erhaltenen (Edel-) Metalloxid (-kolloiden) neben ihrem amorphen Zustand oftmals durch eine sehr breite Partikelgrößenverteilung charakterisiert; Kolloide höherer Dispersität sind dagegen bei Anwendung der bereits im Kontext der metallischen Kolloide diskutierten mono- und polymeren Stabilisatoren sowie chelatisierender Hilfsreagenzien wie Triethanolamin oder EDTA zugänglich [179]. Erste Versuche zur Stabilisierung von (Edel-) Metalloxid-Kolloiden datieren bereits aus dem 19. Jahrhundert; oftmals kann in Ermangelung exakter Analysenmethoden hier jedoch nicht genau zwischen der Herstellung oxidischer und metallischer Kolloide unter-

den werden [176, 180]. Skita und Meyer berichten über mit **Gummi arabicum** stabilisierte "Palladiumhydroxydul-Lösungen", die durch "Hydrolyse von Palladiumchlorür mit Soda" gewonnen wurden [181]; hochkonzentrierte PdO- bzw. PtO-Kolloide konnte von Amberger durch Umsetzung von PdCl<sub>2</sub> und Natriumcarbonat bzw. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit Schwefeldioxid i. Ggw. von **Wollfett** synthetisiert werden [182]. Im gleichen Zeitraum wurden von der Firma Kalle & Co. AG zahlreiche auf Basis von Pt, Pd, Rh, Os und Rh durch alkalische Hydrolyse gewonnene Organo- und Hydrosole patentiert, die durch Wollfett, **Natriumprotalbinat** bzw. **-lysalbinat** gegen Koagulation geschützt waren [183–187]. Die heutigen Methoden gehen durchweg von chemisch exakt definierten Stabilisatoren aus. Wie die Erzeugung 6 nm großer SnO<sub>2</sub>-Partikel durch Acidifizierung einer Stannatlösung nach Fahlmann *et al.* [188] zeigt, können oxidische Nanopartikel erfolgreich durch **Dendrimere** stabilisiert werden. Neben homogenen wurden auch erfolgreich mehrphasige Reaktionssysteme zur Synthese nanoskaliger (Edel-) Metalloxide angewandt. Kohlegeträgertes Wolframoxid ( $d_{TEM} = 2 - 3$  nm) kann beispielsweise durch Hydrolyse von W(O-*i*Pr)<sub>4</sub> in einer Polyoxyethylenether-basierten **Mikroemulsion** mit nachfolgender Immobilisierung durch Verrühren mit dem Träger erhalten werden [189]. Ebenso konnten Nagy *et al.* ReO<sub>2</sub>-Kolloide durch partielle Reduktion von NaReO<sub>4</sub> mit Hydrazin in CTAB- bzw. C<sub>12</sub>(EO)<sub>5</sub>-stabilisierten Mikroemulsionen herstellen [190]. Weitere mit Mikroemulsionen z.T. unter exakter Steuerung der Partikelgröße gewonnene Oxidkolloide beinhalten CuO-[191] und WO<sub>3</sub>-Partikel [189]. Unter Verwendung von Dodecylsulfat-**Micellen** können 2-5 nm große Cobaltferrit- (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-) Nanopartikel stabilisiert werden, die von Pileni *et al.* durch Hydrolyse mit wässrigem Methylamin gewonnen wurden [192]; bei näherer Untersuchung im Falle der Eisenferrite wurde eine unabhängige Zunahme der Partikelgröße bei steigender Temperatur und steigender Konzentration der Fe-Vorläuferverbindung beobachtet [193]. Das ebenfalls sehr häufig als Micellen bildendes Agens eingesetzte Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) gestattet beispielsweise bei der Synthese von Gd(OH)<sub>3</sub>-Kolloiden im Vergleich mit dem unstabilisierten System eine Reduktion des Partikeldurchmessers um eine Größenordnung von 50 auf 5 nm [194]. Der Vollständigkeit halber erwähnt sei der Zugang zu Metalloxidkolloiden durch Oxidation der entsprechenden Metallkolloide, der von Reetz *et al.* für die Herstellung von kristallinem, ~ 4 nm großen, TOABr-stabilisierten CoO-Partikeln durch Flüssigphasen-Oxidation mit Sauerstoff in THF genutzt wurde [195] (s. auch [196]). Erwähnenswert ist die in diesem Zusammenhang beobachtete Tatsache, dass sich die CoO-Kolloide hervorragend für die Herstellung von Schalenkatalysatoren durch Tränkung pelletierter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger eignen, während das nicht oxidierte Metallkolloid schon nach kurzer Behandlungsdauer zu durchgetränkten Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren führt. Im Hinblick auf die potentiell inhibierende Wirkung von Kolloidstabilisatoren auf eine katalytische Anwendungsreaktion sind Bemühungen unternommen worden,

die zur Erzielung einer ausreichenden Kolloidstabilität nötige Menge an Hilfsstoffen zu minimieren. So beschreibt Fisher ein Verfahren zur Herstellung oxidischer Kolloide von Pd, Pt, Ru, Rh, Ir und Os mit einem Metall / Stabilisator-Verhältnis von mindestens 0.7, das auf der Peptisation der frisch gefällten und gewaschenen Hydroxide mit Tetraalkylammoniumsalzen beruht (*top-down*-Ansatz) [197].

Systematische Untersuchungen zur Korrelation von Kolloid-Synthesebedingungen und katalytischer Reaktivität sind von Reetz *et al.* sowohl zu mono- als auch zu multimetallische Oxidkolloide publiziert worden [97]. Krein konnte hierbei durch systematische Untersuchungen für **Sulfobetain**-stabilisierte **Palladiumoxid**-Kolloide zeigen, dass sich weder die Temperatur, der pH-Wert, das Stabilisator/Metall-Verhältnis, die Basenzugabezeit, die Nachrührzeit noch die Metallkonzentration auf den Durchmesser der erzeugten Partikel auswirken [198].

Eine wichtige Rolle neben den genannten monomolekularen Substanzen spielen **Makromoleküle** für die Stabilisierung von Oxidnanopartikeln; hierbei kommen sowohl geladene Homopolymere, sog. Ionomere (z. B. Polyacrylat für 2.9 nm großer Magnetit-Kristalle [199]), geladene Copolymere (Polyacrylsäure-block-Polyacrylamid für  $\text{La}(\text{OH})_3$ -Nanopartikel verschiedener Form und Größe [200]) als auch ungeladenen Analoga zum Einsatz. Eines der am häufigsten verwendeten ungeladenen Homopolymere ist Poly(vinylpyrrolidon) (PVP), dessen Anwendungspotential und die in diesem Zusammenhang beobachteten Steuerungsparameter für die Synthese oxidischer Kolloide im folgenden näher betrachtet werden.

### *Stabilisatoren: Polyvinylpyrrolidon (PVP)*

Neben den in Abschnitt 2.1.3 genannten Anwendungen für (Edel-)Metallkolloide eignet sich PVP auch hervorragend für die Stabilisierung nicht-metallischer Nanopartikel. Die Vielseitigkeit von PVP wird hier beispielsweise darin deutlich, dass es selbst für die Stabilisierung durch Hochtemperatur-Pyrolyse aus dem Acetat gewonnener 30 nm großer **NiO**-Partikel geeignet ist [201]. Weitaus häufiger kommt PVP jedoch in wässriger Lösung für die verschiedensten Anwendungsbereiche zum Einsatz. Dabei muß die Eigenschaft von PVP berücksichtigt werden, vermittels seiner reduzierbaren funktionellen Gruppen an den Kettenenden einen Reduktionseffekt auszuüben, was Xia *et al.* zur Synthese von Au-, Ag-, Pd- und Pt-Nanopartikeln ausgenutzt haben [202]. Beispiele für PVP-stabilisierte oxidische Nanopartikel sind die für die Zellmarkierung eingesetzten **Eu(OH)<sub>3</sub>**-Nanopartikel ( $9 \pm 3$  nm), die von Gedanken *et al.* durch Hydrolyse des Nitrats bei pH 7 mit Ammoniak gewonnenen wurden [203]. Systematische Untersuchungen über den Einfluß von Präparationsparametern auf Größe und Morphologie von oxidischen Nanopartikeln sind jedoch nur sporadisch publiziert. Cho *et al.* [204] berichten über die größenselektive Präparation PVP-stabilsierter **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**-Nanopartikel durch Thermolyse von Eisenpentacarbonyl in DMF bzw. Carbitol (Ethy-

lenglycolmonoethylether, Tabelle 2.4). Eine Zunahme der Partikelgröße kann demnach über eine Steigerung des PVP/Metall-Verhältnisses  $N$  und der Reaktionszeit erreicht werden. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 2.1.3 genannten metallischen Kolloiden bewirkt eine Verlängerung der PVP-Ketten jedoch eine Verkleinerung des Partikeldurchmessers.

Tabelle 2.4: Präparationsparameter PVP-stabilsierter  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel nach Cho et al. [204]

Eintrag	$M_{\text{PVP}}$ [kg/mol]	$N$ [mol/mol]	Reaktionszeit [h]	Lösemittel	$d_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4}$ [nm]
1	7-11	1	2	DMF	158
2	7-11	0.5	6	DMF	149
3	7-11	0.25	2	DMF	57
4	7-11	0.25	6	Carbitol	172
5	7-11	0.25	4	Carbitol	169
6	7-11	0.25	2	Carbitol	150
7	7-11	0.125	2	Carbitol	6
8	2-3	0.25	2	Carbitol	400
9	2-3	0.125	2	Carbitol	55

Einen genaueren Einblick in die Mechanismen von Wachstum und Stabilisierung PVP-geschützter Oxidnanopartikel geben die von Sarma *et al.* [205] publizierten Untersuchungen zur Kinetik der Bildung von **ZnO**-Nanopartikeln aus  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  und NaOH in Isopropanol. Demnach kann der ZnO-Partikeldurchmesser  $d$  zum Zeitpunkt  $t$  mithilfe einer Geschwindigkeitskonstanten  $k$  aus seinem Partikeldurchmesser zum Zeitpunkt Null,  $d_0$ , nach Gleichung 2.2 abgeleitet werden. Eine Anpassung der gemessenen ZnO-Partikeldurchmesser an das eine Ostwald-Reifung beschreibende Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung 2.3 mit  $x = 3$ ) kann dagegen, auch bei Variation des Exponenten  $x$ , nicht erreicht werden.

$$d = \sqrt[x]{d_0^x + k \cdot t} \quad (2.2)$$

$$d = d_0 + \sqrt{k \cdot t} \quad (2.3)$$

Watanabe patentierte bereits 1974 ein Verfahren zur Herstellung von **Platinoxidkolloiden** durch basische Hydrolyse von  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  in Gegenwart nichtionischer Tenside und dokumentierte die katalytischen Eigenschaften dieser Kolloide in der Wasserstoffperoxid-Zersetzung [206]. Nach einer Mitteilung von Liu *et al.* [207] kann eine wässrige  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung bei

Siedehitze i. Ggw. von PVP ( $M_{PVP} = 30 \text{ kg/mol}$ ) und 300 Äquivalenten Natriumacetat innerhalb 1.5 h vollständig unter Bildung kolloidaler Mischoxidpartikel ( $\text{PtO}_2/\text{PtO}$  85:15) hydrolysiert werden. Während das PVP/Metall-Verhältnis  $N$  kaum Einfluß auf die Partikelgröße ausübt, nimmt diese deutlich mit steigendem pH-Wert ab (Tab. 2.5); ein Effekt, der auf die Amphoterie des Platinoxids zurückgeführt wird. In beiden Arbeiten wurden nur die freien Platinoxidkolloide betrachtet; Bestrebungen zur Immobilisierung PVP-stabilsierter Platinoxid-Kolloide konnten von Krein nicht realisiert werden [198].

Signifikant schwächer ausgeprägt als bei Platin sind die beschriebenen Effekte im Falle von (nicht amphoteren) **Palladium(hydr-)oxid-Kolloiden**, die von Liu *et al.* durch Hydrolyse von  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  i. Ggw. von 100 Äquivalenten PVP ( $M_{PVP} = 30 \text{ kg/mol}$ ) mit NaOH bzw.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter Mikrowellenbehandlung synthetisiert wurden [208]. Bei Variation des PVP/Metall-Verhältnisses  $N$  im Bereich von 10 bis 100 bleibt die Größe der via XRD und XPS als PdO identifizierten Partikel konstant; darüberhinaus erlaubt die Erhöhung des Hydrolyse-pH-Werts von 5.3 auf 11.3 lediglich ein Partikelwachstum von 1.8 auf 3.2 nm. Wird der pH-Wert jedoch auf 2.0 erniedrigt, bedingt die verlangsamte Hydrolyse des  $\text{PdCl}_4^{2-}$  eine verringerte Nukleationsgeschwindigkeit und resultiert erwartungsgemäß in einer nun deutlichen Zunahme des Partikeldurchmessers auf 5.4 nm. In einer systematischen Studie hat Krein den Einfluß diverser Syntheseparameter u.a. für PVP-stabilisierte Palladiumoxidkolloide untersucht [198]. Dabei zeigte sich, dass weder Temperatur, pH-Wert noch Metallkonzentration während der Hydrolyse einen Einfluß auf Partikelgröße und Agglomerationsverhalten der Kolloide ausüben; einzig eine Variation des PVP/Metall-Verhältnisses von 45 auf 3.375 konnte eine Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers von 0.9 auf 2.4 nm bewirken. Die Invarianz des Partikeldurchmessers wurden von Lopez für PVP-stabilisierte **RuO<sub>x</sub>**-Kolloide bestätigt, diese wiesen zudem eine geringere Stabilität als die entsprechenden PdO<sub>x</sub>-Kolloide auf [209].

*Es sei an dieser Stelle betont, dass dem Autor dieser Arbeit nach aktuellem Stand von Wissenschaft und Technik keine Vorgehensweise bzw. kein Verfahren bekannt ist, nachdem PVP-stabilisierte Oxid- oder Hydroxidkolloide des Palladiums auf einem Träger immobilisiert, geschweige denn in immobilisierter Form in einer katalytischen Reaktion angewendet werden können<sup>8</sup>. Das gleiche gilt in abgeschwächter Form für die Oxid-, Dioxid- und Hydroxidkolloide des Platins; das bei der Recherche<sup>9</sup> resultierende Patent von Reetz schließt ein oxidisches PVP-geschütztes Platinoxidkolloid in seine Ansprüche mit ein, ohne dass dessen Präparation, Charakterisierung oder Anwendung bislang aus dem Umfeld der Gruppe publiziert wurde.*

<sup>8</sup>Sci-Finder-Recherche am 20.02.2009; die Suchergebnisse zu (A) CAS-Nr. 6009-39-8 (PVP), (B1) CAS-Nr. 1314-08-5 (PdO) und (B2) "Palladium hydroxide" wurden wie folgt kombiniert:  $A \cap (B1 \cup B2)$ .

<sup>9</sup>Sci-Finder-Recherche am 20.02.2009; die Suchergebnisse zu (A) CAS-Nr. 6009-39-8 (PVP), (B1) CAS-Nr. 12035-82-4 (PtO), (B2) CAS-Nr. 1314-15-4 (PtO<sub>2</sub>) und (B3) "Platinum hydroxide" wurden wie folgt



Tabelle 2.5: Präparationsparameter PVP-stabilisierter PtO<sub>2</sub>/PtO-Nanopartikel nach Liu *et al.* [207]

Eintrag	pH-Wert	N [mol/mol]	d <sub>PtO<sub>2</sub>/PtO</sub>
1	6.9	50	1.7
2	6.9	100	1.5
3	6.9	200	0.9
4	6.7	200	38.1
5	3.0	200	51.7

## 2.2 Reaktivität (Edel-) metallhaltiger Nanopartikel

### 2.2.1 Anwendungsfelder oxidischer (Edel-) Metallkatalysatoren

#### 2.2.1.1 Einleitung

(Edel-) Metall(hydr-)oxide werden als funktionale Materialien in vielen sehr unterschiedlichen Anwendungsbereichen eingesetzt. Aufgrund der enormen Breite wird auf eine zusammenfassende Übersicht über nicht-katalytische Applikationen an dieser Stelle verzichtet; beispielhaft für technisch realisierte Anwendungen sei der Einsatz von Palladiumoxid in Gas-Detektionssystemen [210], in pH-Sonden [211] und als Halbleitermaterial [212–214] angeführt<sup>10</sup>. Des weiteren beschränkt sich die vorliegende Übersicht auf heterogene Systeme mit einem deutlichen Focus auf den Edelmetallen; zur Bedeutung der in der homogenen Katalyse angewandten Oxide (vornehmlich OsO<sub>4</sub> und RuO<sub>4</sub>) sei auf die entsprechenden Reviews verwiesen [216–221]. Neben der in dieser Arbeit untersuchten Anwendung eines Edelmetalloxid-Katalysators in einer Hydrierung werden hier auch Beispiele aus der photochemischen, elektrochemischen und Oxidationskatalyse behandelt, da aus den zugrundeliegenden Untersuchungen wichtige Rückschlüsse auf die Eigenschaften der oxidischen Nanopartikel bzw. deren Abhängigkeit von den angewandten Präparationsmethoden abgeleitet werden sollen. Zu den technisch relevanten Edelmetalloxiden zählen PdO, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, OsO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> und PtO<sub>2</sub>[222]; Mischungen daraus waren nach Reduktion eine der ersten kommerziell erhältlichen Quellen für multimetallische Katalysatoren [223–226].

kombiniert: A∩(B1∪B2∪B3).

<sup>10</sup>Eine zukunftsweisende Verwendung werden Metalloxide als Funktionsmaterialien in der Elektronikindustrie finden; beispielsweise vermag RuO<sub>2</sub> nach Aufbringung auf Kohlenstoff-Nanoröhren deren Stabilität als Feldemissionsquelle zu erhöhen sowie ihre Schwell-Spannung zu erniedrigen (Anwendung in Plasma-Bildschirmen) [215].

### 2.2.1.2 Chemokatalyse: Oxidationen

In nicht-reduzierter Form finden nanoskalige Edelmetalloxide häufige Verwendung in der Oxidationskatalyse; bereits erfolgreich eingesetzt wurden  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  [227] bzw.  $\text{PdO}$  für die CO-Oxidation. Dabei konnte gezeigt werden, dass metallisches Palladium kaum aktiv ist, während die Aktivität von Palladiumoxid noch deutlich durch die Gegenwart von (in Form von Hydroxid-OH gebundenem) Hydratwasser gesteigert werden kann [228]. Eines der prominentesten, technisch bedeutsamsten und entsprechend eingehend untersuchten Beispiele ist jedoch die Verwendung auf Aluminiumoxid abgeschiedenen Palladiumoxids in der **katalytischen Methanverbrennung**. Wie Farrauto *et al.* zeigen konnten, kann die Aktivität solcher Katalysatoren ausschließlich auf die Gegenwart von  $\text{PdO}$  zurückgeführt werden, da dieses im Gegensatz zu elementarem Pd zur Chemisorption von Sauerstoff befähigt ist [229]. Zahlreiche Autoren haben in der Folgezeit die Wirkung von Präparationsparametern auf die katalytische Aktivität untersucht. In einer Studie von Brandão *et al.* konnte beim Vergleich verschiedener für eine Imprägnierungs-Präparation verwendeter Pd-Vorläuferverbindungen eine deutliche Abhängigkeit der Zündtemperatur ( $T_{10}$ , Temperatur für 10 %igen Umsatz) von der  $\text{PdO}$ -Partikelgröße festgestellt werden; hiernach sind steigende  $T_{10}$ -Werte bzw. Partikeldurchmesser in der Reihenfolge  $\text{Pd}(\text{acac})_2 < \text{Pd-Nitrat} < \text{PdCl}_2$  zu verzeichnen [230]. Mithin führen chloridhaltige Vorläuferverbindungen bei Präparationen mit thermischen Nachbehandlungen zu einer signifikanten Partikelsinterung. Demgegenüber konnten Ozawa *et al.* zeigen, dass im kontinuierlichen Betrieb ein Wachstum der  $\text{PdO}$ -Partikel für eine Aktivitätsverminderung der Katalysatoren von untergeordneter Bedeutung ist, jedoch die zu einer vollständigen Deaktivierung des Katalysators führende Reduktion zu elementarem Pd durch Dotierung des Aluminiumoxidträgers mit  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{La}_2\text{O}_3$  unterbunden werden kann [231]. Eine ähnliche Dotierungs-Wirkung erfüllen  $\text{NiO}$  [232],  $\text{Mg}$  [233]; darüberhinaus wurden neben Aluminiumoxidträgern auch erfolgreich ein reines  $\text{SnO}_2$  [232] sowie ein Ce/Zr-Mischoxid [234] angewandt. Nach einer Mitteilung von Pfefferle trägt zur Reoxidation des durch Methan reduzierten Palladiumoxids nicht nur Bulk-Sauerstoff aus dem  $\text{PdO}$ , sondern (im Falle von  $\text{ZrO}_2$ ) auch aus dem Träger bei [235]. Ein zweiter Desaktivierungsmechanismus für die  $\text{PdO}$ -katalysierte Methanverbrennung ist die Vergiftung mit Wasser [236]. Im Zusammenhang mit den genannten Arbeiten sind Palladiumoxidkatalysatoren für den Einsatz in mit Motoren oder Kraftwerken gekoppelten Emissionsschutzvorrichtungen interessant; hierbei steht u.a. die katalytische Reduktion von Stickoxiden (Methan-SCR [237]) im Vordergrund.

Für feinchemische Anwendungen weit interessanter ist die Eignung des Palladiumoxids bzw. binärer Palladium-haltiger Oxide für die **Flüssigphasenoxidation von Alkoholen** zu den entsprechenden Aldehyden und Carbonsäuren. Nach Stuchinskaya *et al.* kann i. Ggw. von

Sauerstoff bei 100°C die Ausbeute zu Benzaldehyden und Zimtaldehyden durch Anwendung des binären Systems  $\text{PdO} \cdot (0.13\text{--}1.0)\text{CoO}(\text{OH}) \cdot (2\text{--}3) \text{H}_2\text{O}$  maximiert werden [238]. Unter vergleichbar milden Bedingungen kann Furfural an  $\text{PtO}_2$  zu Furancarbonsäure [239] und Propen an  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  zu Malonsäure [240] mit Sauerstoff oxidiert werden. In einigen Fällen ermöglichen Edelmetalloxid-Nanopartikel Reaktionen, die weder mit reduzierten heterogenen noch mit homogenen Systemen zu realisieren sind. So konnten Mizuno *et al.* [241] erstmals zeigen, dass ein durch *deposition-precipitation* auf Aluminiumoxid hergestellter  $\text{Ru}(\text{OH})_x$ -Katalysator die aerobe Oxidation primärer (linearer und verzweigter) aliphatischer, cycloaliphatischer und aromatischer Amine zu den entsprechenden Amiden mit Ausbeuten bis zu 92% gestattet (Oxidation in Wasser bei 140°C). Die Anwendung homogener Ru-Katalysatoren führt zu weit geringeren Ausbeuten (max. 38%), während die entsprechend hergestellten, immobilisierten (Hydr-) Oxide von Ir, Au, Cu, Rh, Pd und Pt hauptsächlich die korrespondierenden Aldehyde liefern [241]. Die gleichen Aminssubstrate lassen sich mit demselben Katalysator unter Anwendung veränderter Reaktionsbedingungen (nicht-wässriges Lösemittel, 100°C) in hohen Ausbeuten (bis zu 96 %) zu den entsprechenden Nitrilen umsetzen, während sekundäre Amine zu den entsprechenden Iminen reagieren. Die Vielseitigkeit des  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators wird auch darin deutlich, dass in seiner Gegenwart neben den genannten Umsetzungen auch primäre und sekundäre gesättigte, Benzyl- und Allylalkohole (selbst in Gegenwart von N- bzw. S-Heteroatomen) in vergleichbaren Ausbeuten zu den korrespondierenden Aldehyden bzw. Ketonen transformierbar sind [242]. Die Bedeutung eines nanoskaligen Designs nicht nur der katalytisch aktiven Oxidnanopartikel, sondern auch des Trägers verdeutlichen jüngste Berichte von Igelsia *et al.*: So kann die turn-over frequency der Gasphasenoxidation von Methanol mit geträgertem  $\text{RuO}_2$  auf das 2.8-fache gesteigert werden, wenn statt eines amorphen  $\text{SiO}_2$ - ein mikroporöser Zeolith A-Träger verwendet wird [243]. In scharfem Kontrast zu den genannten Arbeiten stehen allerdings die durch EXAFS-Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse von Grunwaldt *et al.*, die auf elementares Palladium als die eigentlich aktive Spezies für die aerobe Flüssigphasenoxidation von Benzylalkohol hindeuten, während PdO inaktiv zu sein scheint [244]. Neben der Oxidation von Alkoholen haben sich Palladiumoxiddkatalysatoren auch in der **Flüssigphasenoxidation von  $\text{H}_2$  zu Wasserstoffperoxid** bewährt, wo sie unter Verwendung verschiedener Oxidträger ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Zeolithe) bei erniedrigten Aktivitäten jeweils höhere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Selektivitäten (bis zu 17 %) aufweisen als ihre reduzierten Analoga [245]; dieser Effekt ist auf die deutlich reduzierte  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Zersetzungsaktivität des Palladiumoxids zurückzuführen [246]. Neben der Direktsynthese finden PdO-Katalysatoren auch in der Wasserstoffperoxid-Gewinnung nach dem Anthrachinon-Verfahren Verwendung [247].

### 2.2.1.3 Photokatalyse

Eine im Hinblick auf Energieumwandlung und -speicherung interessante Eigenschaft ist die Fähigkeit einiger Edelmetalloxide, die **photochemische Spaltung von Wasser** zu  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{O}_2$  zu katalysieren. Unter Anwendung der klassischen Präparationssequenz Tränkung des Trägers - Gasphasenreduktion - Gasphasenoxidation wurde von Kakahana *et al.* (ausgehend von  $\text{RuCl}_3$ )  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ -geträgertes  $\text{RuO}_2$  ( $d_{\text{TEM}} \sim 2 \text{ nm}$ ) erhalten, dessen lineare, stöchiometrische Photolyseaktivität durch die Calcinationstemperatur des Trägers beeinflusst werden kann [248].

Neben den klassisch hergestellten Edelmetalloxiden kommt ein besonderes Augenmerk den auf kolloidalem Wege hergestellten Materialien zu. Wie Grätzel *et al.* zeigen konnten, eignet sich mit  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  sensibilisiertes  $\text{RuO}_2$  in Pulver- oder kolloidaler Form für die photokatalytische, oxidative Spaltung von Wasser [249]; das Kolloid wurde hierzu durch Hydrolyse von  $\text{RuCl}_3$  mit  $\text{NaOH}$  ( $\text{pH } 8$ ,  $100^\circ\text{C}$ ) i. Ggw. von PVA synthetisiert [250]. In gleicher Weise kann Zink-Sulphonatophenylporphin-sensibilisiertes dihydratisiertes  $\text{RuO}_2$  eingesetzt werden; Harriman *et al.* synthetisierten dieses über Wochen koagulationsstabile Kolloid ( $d_{\text{DLS}} = 10 \pm 2 \text{ nm}$ ) durch Hydrolyse ( $\text{pH } 7$ ) von  $\text{KRuO}_4$  i. Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und eines Poly-(styrol-co-maleinsäureanhydrid)-Stabilisators [251].

Aktiver als die genannten Ru-basierten Systeme erwiesen sich die ebenfalls von Harriman untersuchten  $\text{IrO}_2$ -Kolloide, die durch Thermolyse von  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  in siedendem Cyclohexan und nachfolgende Luftoxidation hergestellt wurden [196]. Die  $\text{IrO}_2$ -Katalysatoren sind zugleich ein Beispiel für die Bedeutung der verwendeten Vorläuferverbindung für die katalytische Aktivität von Edelmetalloxidkolloiden; nur eine vergleichsweise moderate Aktivität für die genannte Reaktion zeigen die durch Hydrolyse der Hexachloroiridate präparierten, in amorpher Form vorliegenden  $\text{IrO}_2$ -Hydrate, die im Gegensatz zu  $\text{RuO}_2$  auch i. Ggw. eines Polymerstabilisators zur Koagulation neigen [252]. Zu den aktuellen Arbeiten in diesem Kontext zählen die Untersuchungen von Mallouk *et al.* mit Citrat- [253], Nafion- [254] und mit bidentaten Dicarboxylat-Anionen [255] stabilisierten  $\text{IrO}_2$ -Kolloiden, die in der genannten Reihenfolge der Stabilisatoren eine steigende Stabilität sowie Reaktivität aufweisen.

### 2.2.1.4 Elektrokatalyse

Einen weiteren Bezug zur Energieumwandlung und -erzeugung bietet der Einsatz von Edelmetalloxiden in elektrochemischen Anwendungen; hier hauptsächlich als Elektrodenmaterial in Elektrolyse- und Brennstoffzellen. In der Chloralkalielektrolyse nach dem Amalgam-

und Diaphragma-Verfahren zeichnen sich mit  $\text{RuO}_2$  beschichtete Anoden durch eine niedrige Überspannung für Chlor bei gleichzeitiger hoher Korrosionsstabilität aus; in ähnlichem Umfang werden darüberhinaus auch  $\text{IrO}_2$  und  $\text{PdO}$  technisch genutzt [222]. Zur Herstellung solcher Elektrodenbeschichtungen werden meist konventionelle Verfahren angewandt; so beschreiben Wang *et al.* eine Titan-geträgerte  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2/\text{SnO}_2$ -Elektrode, die durch Bestreichen des Substrats mit einer butanolischen Lösung der Chloride und eine anschließende Calcination gefertigt werden kann [256]. Den Vorteil der Korrosionsstabilität bzw. Leaching-resistenz oxidischer Nanopartikel unterstreichen Ashizawa *et al.*, indem eine nach deren Verfahren durch Imprägnierung mit einer neutralisierten, ammoniakalischen  $\text{PdCl}_2$ -Lösung und anschließende Calcination hergestellte Graphitelektrode 36 mal weniger Palladium an die Elektrolytlösung einer  $\text{ZnCl}$ -Batterie abgibt als eine konventionelle beschichtete Elektrode [257].

Gerade im Zusammenhang mit elektrochemischen Anwendungen sind häufig kolloidale Katalysator-Präparationsmethoden anzutreffen. Anhand hydratisierter Rutheniumdioxidpartikel konnte dabei von Hu *et al.* die besondere Leistungsfähigkeit eines hydrothermalen Zugangs zu Kolloiden verdeutlicht werden. Demnach zeichnen sich ultrafeine  $\text{RuO}_2$ -Partikel mit einem hohen Hydratwasser-Gehalt durch eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit aus und sind darüberhinaus mit zunehmender Kristallinität durch eine zunehmende Resistenz gegenüber thermischen Sinterungsprozessen gekennzeichnet [258]. Ein alternatives Präparationsverfahren beschreiben Petrow *et al.*;  $\text{PdO}$ -Elektroden werden dabei durch Verkochen einer salpetersauren Palladiumnitratlösung, Stabilisierung des hierbei gebildeten Oxid-Kolloids mit Trioctylamin und Immobilisierung auf dem Träger hergestellt [259]. In einer Reihe weiterer Patente demonstriert der gleiche Erfinder die Herstellung Platindioxid-beschichteter Elektroden, die durch Adsorption von aus der sehr selten eingesetzten Vorläuferverbindung Platinsulfid ( $\text{H}_3[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2(\text{OH})_2]$ ) abgeleiteten  $\text{PtO}_2$ -Kolloiden erhalten werden können [260–264]. In abgewandelter Form wurde diese Herstellungsweise 25 Jahre später von Yasumoto *et al.* wieder aufgegriffen, wobei das *in-situ* aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{NaHSO}_3$  gewonnene Platinsulfid durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zum  $\text{PtO}_2$ -Kolloid umgewandelt und nach Adsorption im Wasserstoffstrom reduziert wird [265]. Zur Erzielung hochdispenser, gleichmäßig auf dem (Kohle-) Träger verteilter Platindioxidpartikel ( $d_{\text{XRD}} = 2.6 - 4.1 \text{ nm}$ ) für die Herstellung einer Sauerstoffreduktions-Elektrode bedienen sich Cao *et al.* ebenfalls nicht konventioneller Platinquellen, sondern der ebenfalls für die Katalysatorpräparation ungewöhnlichen Vorläuferverbindung  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ . Nach Acidifizierung mit Salpetersäure (Umwandlung zu Platinnitrat!), Imprägnierung des Trägers und optionaler Flüssigphasenreduktion mit Ameisensäure oder Formaldehyd können Elektroden erhalten werden, deren Halbwellenpotential um bis zu 16 % gegenüber jenem einer über die Platinsulfid-Route hergestellten Elektrode liegt

[178, 266].

Gerade im Hinblick auf die häufig in Brennstoffzellenkatalysatoren eingesetzten multimetalischen Oxidpartikel ist die Synthese von gemischten Edelmetalloxid-Kolloiden interessant. Solche Systeme sind nach einem Verfahren von Reetz und Koch durch Co-Hydrolyse der Vorläuferverbindungen mit (Erd-) Alkalicarbonaten i. Ggw. von amphiphilen Betainen, Detergenzien oder wasserlöslicher Polymere zugänglich [267] und zeigen im Falle von PtRuOsIrO<sub>x</sub> eine hohe Vergiftungsresistenz gegenüber Kohlenmonoxid [268]. Merkmal des Reetz'schen Konzepts ist neben der geringen Variabilität der erzielbaren Partikelgrößen (1-2.5 nm) die Tatsache, dass (mit Ausnahme von IrO<sub>2</sub>) eine stabilisatorfreie Kolloidsynthese nur in Gegenwart des zur Immobilisierung verwendeten Trägers möglich ist ("Instant-Methode"). Die Instant-Methode erlaubt jedoch andererseits, unter Umgehung des Einsatzes der potentiell als Katalysatorgift wirkender Stabilisatoren multimetallische Oxidkatalysatoren durch direkte Immobilisierung *in-situ* gebildeter Mischoxidkolloide auf einem in basischer Suspension vorgelegten Träger zu verwirklichen [269, 270]. Während auch Polymere wie Polyasparagin-Natriumsalz, Rinderserum-Albumin oder Polyoxyethylen-Cetylether für die Stabilisierung oxidischer Pt-Kolloide untersucht wurden, zeigen sie sich jedoch den Betainen in ihrer Variabilität unterlegen; letztere gestatten für elektrokatalytische Anwendungen selbst die Synthese ter- und quaternärer Mischoxidkolloide aus Fe, Sn, W, Co, Rh, Ru, Os, Ir, Mo und Pt, die sich jedoch nicht in allen Fällen durch hohe Temperatur- und Lagerungsstabilität auszeichnen [209, 271].

Neben Graphit sind in den letzten Jahren besonders Kohlenstoff-Nanofasern (*carbon nano fibers*, CNFs) und -Nanoröhren (*carbon nano tubes*, CNTs) als Trägermaterialien für elektrochemische Anwendungen in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Für die Beschichtung mit Edelmetall-Nanopartikeln problematisch erweist sich dabei die oftmals hydrophobe Oberfläche der CNTs und CNFs, die eine Adsorption ionischer Präkursoren via Imprägnierung bzw. *incipient wetness* erschwert. In einer Vergleichsstudie mehrerer Präparationsverfahren konnte kürzlich von Chen *et al.* die Überlegenheit kolloidaler Routen zur Katalysatorpräparation auf diesen Trägermaterialien eindrucksvoll demonstriert werden; die hohe Beladung (17 Ma.% Pt) mit nach der Reetzschen Oxidkolloidmethode präparierten PtO<sub>2</sub>-Partikeln hoher Dispersität ( $d_{TEM} = 2 - 3$  nm) wurde nur noch durch das Polyol-Verfahren übertroffen (24 Ma.% Pt,  $d_{TEM} = 2 - 4$  nm) [272]. Abseits der Verwendung kolloidaler Routen können RuO<sub>2</sub>-Nanopartikel hoher Dispersität ( $d_{TEM} = 1.4$  nm) dadurch immobilisiert werden, dass Rutheniumchlorid mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidativ auf voroxidierte CNTs aufgefällt wird [273].

### 2.2.1.5 Chemokatalyse: Hydrierungen

Neben der Oxidationskatalyse bildet der Einsatz in katalytischen Hydrierungen das zweite bedeutende Anwendungsfeld von Edelmetalloxiden und -kolloiden. Erste Hinweise für die Verwendung kolloidaler Edelmetalloxide als Hydrierkatalysatoren finden sich bereits in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts. So berichteten schon 1872 Kolbe und Saytzeff über die katalytische Wirkung fein verteilten Palladiums, das die Hydrierung von "Chlorbenzoyl" (Benzoylchlorid) sowie Nitrophenol, -benzol und Nitrocarbol (Nitromethan) gestattet [274, 275]. Wie bereits in Abschnitt 2.1.4 auf Seite 25 erläutert, geben die zur damaligen Zeit dokumentierten experimentellen Details Anlaß zur Annahme, dass die beschriebenen Kolloide zumindest teilweise von oxidischer Natur sind. Knapp 40 Jahre später machten Paal *et al.* erstmals die Beobachtung, dass die Hydrieraktivität von Palladiumhydroxidkolloiden [276] durch Immobilisierung auf inerten Pulverträgern deutlich gesteigert bzw. ihre Koagulation vermieden werden kann und ließen dieses System patentieren [277]. In der Folgezeit wurde die Leistungsfähigkeit dieses Katalysatorkonzept mehrfach dokumentiert. Über den Einsatz von Calciumcarbonat-geträgertem Palladiumhydroxid für die "Halogenablösung durch Hydrogenisation" berichteten 1916 Busch *et al.* [278]; ein gleichermaßen auf Bariumsulfat immobilisiertes Palladiumhydroxid wurde zwanzig Jahre später von Kuhn *et al.* [279] nach Dotierung mit Kupfer und Zink erfolgreich für die Hydrierung von Nitroanilin-Glycosiden zu Flavinen eingesetzt. Wie auch in der Oxidationskatalyse, so zeigen frische, hydratwasserhaltige Pd-Katalysatoren bei der Flüssigphasenhydrierung von Zimtsäure oder Cyanessigester eine höhere Aktivität als ihre getrockneten oder gar calcinierten Varianten [280]. Angesichts dieser frühen Veröffentlichungen verwundert es, dass erst 1960 ein Verfahren patentiert wurde, das die Hydrierung von para-substituierten Nitrobenzolen zu den entsprechenden Anilinen mit Palladium- und Platinoxidkatalysatoren beschreibt [281]. Seit dieser Zeit wurde die Hydrieraktivität weiterer Oxide anderer, z.T. "exotischer" (Edel-) Metalle entdeckt und untersucht. Beispiele sind die Untersuchungen von Broadbent *et al.* zu  $\text{ReO}_2$ -katalysierten Hydrierung von Essig-, Malein- und Zimtsäure bzw. Nitrobenzol [282], bei denen der ungeträgerte Katalysator durch Reduktion von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit Wasserstoff in Essigsäure synthetisiert wurde.

Angesichts der leichten Reduzierbarkeit des bulk- Palladium- und Platinoxids ist davon auszugehen, dass die entsprechenden nanoskaligen Katalysatoren unter den Reaktionsbedingungen einer Hydrierung zu elementaren Metall-Nanopartikeln reduziert werden [283]; die hierbei *in-situ* erzeugten elementaren Metalle zeichnen sich in vielen Fällen durch eine höhere katalytische Aktivität aus als bei einer externen Vorreduktion des Katalysators. In den 40er Jahren erkannten andererseits Schenck und Kurzen, dass mit Celluloseschleim oder Ver-

bandsmull stabilisierte Palladiumhydroxidkolloide für Hydrierkatalysatoren nach Abscheidung auf Silicagel im Vergleich mit ungeträgertem Palladiumhydroxid gegenüber der thermischen Zersetzung unter Sauerstoffabgabe stabilisiert sind [284]. Neben den chemischen Aspekten ist der Einsatz nanostrukturierter (Edel-) Metalloxidkatalysatoren vor allem unter sicherheitstechnischen Gesichtspunkten von Interesse, da diese i. d. R. im Gegensatz zu den reduzierten Katalysatoren nicht zur Zündung von Lösemitteldämpfen befähigt sind und damit eine Handhabung unter Inertgasatmosphäre überflüssig machen [222].

Nach dem aktuellem Stand von Wissenschaft und Technik eignen sich (geträgerte) Platinmetall-Oxide hervorragend für die Hydrierung des überwiegenden Teils der in feinchemischen (Zwischen-) Produkten anzutreffenden funktionellen Gruppen, zumeist auch i. Ggw. Stickstoff- oder schwefelhaltiger funktioneller Gruppen [285, 286]. So kann Pyridin in neutralem oder basischen Medium leicht an  $\text{RuO}_2$ , in saurem Medium an  $\text{PtO}_2$  hydriert werden [222]. In Abhängigkeit vom Platinmetall und den Reaktionsbedingungen kann bei der Hydrierung multifunktionaler Substrate mit den Oxiden eine andere Chemoselektivität als mit den entsprechenden Platinmetallen erreicht werden. Prominentestes Beispiel ist  $\text{PtO}_2$ , das als sog. Adams-Katalysator [168] beispielsweise die gezielte Hydrierung der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung von Citronellal (i. Ggw. der Carbonylgruppe) zu Dihydrocitronellal gestattet, während die Hydrierung des gleichen Substrats unter milden ( $60 - 65^\circ\text{C}$ ), alkalischen Bedingungen an  $\text{RuO}_2$  in hohen Ausbeuten (82 %) den ungesättigten Alkohol (Citronellol) liefert [287].

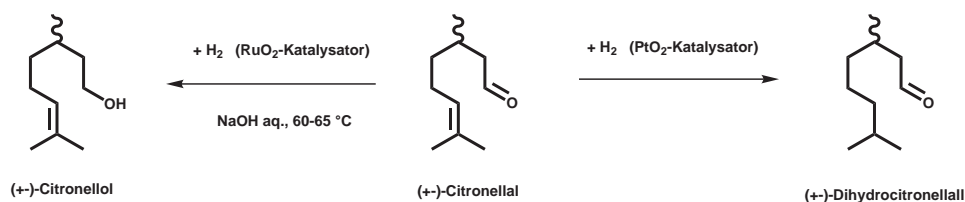


Abbildung 2.8: Zur Chemoselektivität katalytischer Hydrierungen an Platinmetall-Oxiden (nach [287])

Die bereits im Zusammenhang mit dem Einsatz von Edelmetalloxiden für elektrochemische Applikationen demonstrierte Fähigkeit zur leichten Bildung von Mischoxidkolloiden ist auch für die Präparation bzw. Modifikation von Hydrierkatalysatoren erfolgreich angewandt worden. Nach einer Mitteilung von Verdier *et al.* lässt sich in der Partialhydrierung von 1,3-Butadien die kinetische Selektivität zu 1-Buten leicht erhöhen, wenn statt eines aus einem  $\text{PdO}$ -Kolloid präparierten  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators ein durch einstufige Hydrolyse gewonnenes  $\text{PdSnO}_x$ -Kolloid auf dem Träger immobilisiert wird [288]. Noch erheblich stärker kommt die Wirkung des Promotors zum Tragen, wenn man das Kolloid durch sequentielle Zugabe der Vorläuferverbindungen herstellt [289].



### 2.2.1.6 Chemokatalyse: Weitere Anwendungsfelder

Zum Einsatz als Hydrierkatalysatoren gesellten sich in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts weitere feinchemische Anwendungsfelder für (Edel-) Metalloxidkolloide. Ein Beispiel hierfür geben 1956 Eschinazi *et al.*, die unter Verwendung auf Bariumsulfat geträgerten Palladiumhydroxids [290] unter Rückflußbedingungen eine **Disproportionierung von Limonen** mit einem Umsatz von 95% zu einem Gemisch aus p-Cymen und Menthene-Isomeren realisieren konnten [291]. Es zeigte sich hierbei, dass - in einer Abwandlung der von Kuhn *et al.* [279] verwendeten Vorschrift - der durch Fällung von Palladiumhydroxid auf frisch gefälltes Bariumsulfat in der Siedehitze bei pH 9 hergestellte Katalysator in frischer, wasserfeuchter Form eine deutlich höhere Aktivität aufwies als nach Trocknung. Neben einfachen Hydrierreaktionen werden Edelmetalloxide auch als Bestandteile multifunktionaler Katalysatoren erfolgreich eingesetzt. So beschreiben Kramer *et al.* ein Verfahren zur Synthese von Tetrahydrogeranylaceton durch **gekreuzte Aldolkondensation** von Citral mit Aceton unter hydrierenden Bedingungen an einem Katalysator, dessen Erdalkali- / Seltenerdoxid-Bestandteil den Kondensationsschritt und sein PdO-Bestandteil den anschließenden Hydrierungsschritt katalysiert [292]. Nach einer neueren Mitteilung von Cejka *et al.* gestattet Aluminiumoxid-geträgertes Rheniumheptoxid die lösemittelfreie **Metathese** von Alkenen, Dienen und Cycloalkenen mit hohen Selektivitäten (> 95 %). In einer sehr exotischen Präparationsmethode wurde der hochaktive Katalysator dabei durch Vermahlen von festem  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit mesoporösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und anschließender Calcination hergestellt (*thermal spreading*-Methode) [293]. Durch Hydrolyse chlorhaltiger Vorläuferverbindungen (z.B.  $\text{PtCl}_4$ ) mit Alkalihydroxiden und -carbonaten bei erhöhten Temperaturen können in Gegenwart von Carbo- oder Sulfobetainen Platindioxidkolloide mit einer Partikelgröße um 1.7 nm synthetisiert werden, die nach Immobilisierung vier- bzw. fünffach höhere Aktivitäten in der **reduktiven Aminierung** von Benzaldehyd mit n-Propylamin erzielen als ein immobilisierter Adams- oder reduzierter Pt-Katalysator [294]. Ein patentiertes Verfahren von Haese *et al.* erlaubt die direkte Aminierung von Alkoholen an einem  $\text{ZrO}_2$ -geträgerten Palladium/Platin-Oxidkatalysator [295]. Beachtenswert im Hinblick auf die Erschließung regenerativer Energiequellen aus nachwachsenden Rohstoffen ist die kürzlich erschienene Mitteilung von Murzin *et al.*, wonach kohlegeträgerte Palladiumkatalysatoren (synthetisiert aus einer vorneutralisierten  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ -Lösung;  $d_{\text{TEM}} = 2 - 6 \text{ nm}$ ) die **Deoxygenierung von Stearinsäure** bei 300°C unter Inertgas zu beschleunigen vermögen. Unabhängig vom erreichten Umsatz entsteht dabei ein Gemisch aus n-Heptadecan und n-Pentadecan, dessen Zusammensetzung nur von der Acidität des Trägers abhängig ist [296]. Zu den aktuellen Entwicklungen der feinchemischen Kolloidtechnologie zählen Bestrebungen, in der Katalyse mit (Edel-) Metalloxidkolloiden zugunsten erhöhter Reaktivitäten vermittelt

der Vermeidung von Stofftransportlimitierungen ganz vom Einsatz eines Trägers abzusehen, ohne jedoch auf die für einen Heterogenkatalysator charakteristische leichte Abtrennbarkeit verzichten zu müssen. Erreicht wird dieses Ziel unter Verwendung ferromagnetischer Kolloide, die entweder selbst oder mit zusätzlichen Aktivzentren vergesellschaftet als Katalysatoren eingesetzt werden können. Jüngere Ergebnisse hierzu dokumentieren die Arbeiten von Parvulescu *et al.*, der unstabilisierte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit-) Kolloide ( $d_{\text{TEM}} = 12 \text{ nm}$ ) durch Hydrolyse der Eisenchloride mit Ammoniakwasser erhalten und diese mit Ausbeuten bis zu 50 % in der **Hydrogenolyse** komplexer Bicyclooctene eingesetzt hat [297].

Abseits der Feinchemie haben Edelmetalloxide auch Einzug in katalytische Verfahren für Bulk-Chemikalien gefunden, wie z.B. das von Kretschmar patentierte Verfahren zur  $\text{NO}$ -Gewinnung durch **Salpetersäurehydrierung** an teilreduzierten  $\text{Pt}/\text{PtO}_2$ -Katalysatoren zeigt [298]. Letztere werden zu diesem Zweck durch eine Acetat-gepufferte Reduktion von CPA bei  $90^\circ\text{C}$  mit Ameisensäure i. Ggw. eines Graphitträgers präpariert.

### 2.2.2 Einfluß von Partikeleigenschaften auf die Reaktivität

#### 2.2.2.1 Wechselwirkung mit Wasserstoff am Beispiel von Palladium

Palladium ist durch eine (selbst bei niedrigen Temperaturen vorherrschende) hohe Wasserstoffdiffusivität und Aufnahmekapazität (900-faches Volumen bei RT) gekennzeichnet. Im Gegensatz zu Pt oder Rh besitzt Pd (wie auch Ni) die Fähigkeit, in Gegenwart von Wasserstoff schon unter Normalbedingungen eine  $\beta$ -Hydridphase auszubilden, die für das Bulk-Metall durch ein  $\text{H}/\text{Pd}$ -Verhältnis von  $\sim 0.6$  [299] bzw.  $0.75$  [300] gekennzeichnet ist (s. Phasendiagramm in Abb. 2.9 a) <sup>11</sup>. Der Wasserstoff ist dabei atomar gelöst und in den Oktaederlücken des Palladiumgitters lokalisiert [301]. Die Ausbildung dieser Phase führt bei Erhalt der Kristallgeometrie zu einer Dilatation der Pd-Gitterparameter von 6% [302] und kann unter Reaktionsbedingungen zur Morphologieänderung von PdNPs beitragen. Wie Messungen an einer in heißer LiOH behandelten Pd-Folie gezeigt haben, kann die Bildungsenthalpie solcher Palladiumhydrid-Phasen durch **Dotierung mit Fremdmetallen** wesentlich beeinflusst werden. Nach Li-Einbau resultierten um 90-100 bzw. 30 % höhere Bildungsenthalpien für die  $\alpha$ - (feste H-Pd-Lösung) bzw.  $\beta$ -Hydridphase [303]. Des weiteren vermindern sich die Fähigkeit zur Bildung der  $\beta$ -Hydridphase bzw. der Wasserstoffgehalt in Pd-Partikeln, wenn diese bei Temperaturen oberhalb ihrer Hüttig- (Temperatur, bei der einzelne Atome innerhalb eines Metallclusters mobil werden; für Pd bei  $275^\circ\text{C}$ ) bzw. Tammann-Temperatur

<sup>11</sup>Standardbildungsenthalpie und -entropie pro Mol  $\text{H}_2$ :  $\Delta_f H = 41.1 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_f S = 97.8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

(Temperatur, bei der ganze Metallclusters mobil werden; für Pd bei 320°C) reduziert wurden [304].

Neben chemischen Aspekten ist auch die **Größe von Edelmetallpartikeln** für die Art der Wechselwirkung mit Wasserstoff relevant. Nach Untersuchungen von Yamauchi *et al.* [81] unterscheidet sich das Wasserstoff-Speicherverhalten von nanokristallinem Palladium von jenem des Bulk-Metalls. Untersuchungen an PVP-stabilisierten Nanopartikeln von 2.7 und 7.0 nm Durchmesser zeigen eine Abnahme der Wasserstoffspeicherkapazität im Normaldruckbereich mit fallender Partikelgröße auf H/Pd-Verhältnisse von 0.4 bzw. 0.45, begleitet von einer Verkleinerung des Druckbereichs für das Zweiphasengebiet, in dem die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase koexistieren (Abbildung 2.9 b). Insbesondere die von Pundt *et al.* an 3.0 und 5.2 nm großen Clustern gemessenen Isothermen zeigen jedoch eine im Vergleich zu Bulk-Palladium erhöhte Wasserstofflöslichkeit im Druckbereich von 100 bis 1000 Pa [305]. Von Bedeutung für katalytische Anwendungen ist die mit einer Partikelverkleinerung einhergehende Abschwächung der Pd-H-Bindungsstärke in der Hydridphase, die sich in steigenden Enthalpien für den Phasenübergang  $\alpha \rightarrow \beta$  äußert ( $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}(7.0\text{nm}) = -34.6\text{kJ/mol}$ ;  $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}(2.7\text{nm}) = -31.0\text{kJ/mol}$ ) und eine erhöhte Reaktivität des Wasserstoffs in Pd-katalysierten Hydrierungen nach sich ziehen sollte [81]. Eine Bestätigung dieser Vermutung stellen die Untersuchungen von Shaikhutdinov *et al.* dar, welche die Hydrierung von Penten [306] bzw. Ethen [307] an 5 nm großen Palladiumnanopartikeln bzw. Pd-Einkristalloberflächen untersucht haben. Hierbei konnte festgestellt werden, daß eine Hydrierung der Substrate die Anwesenheit schwach gebundenen Wasserstoffs auf der Metalloberfläche erfordert, der aufgrund der unterschiedlichen Diffusionsstrecken zwar in Nanopartikeln, nicht jedoch an Einkristalloberflächen verfügbar ist. Durch Vergleich mit einer (ebenfalls nicht hydrieraktiven) aufgerauten Pd-Oberfläche konnte ferner ein rein auf die Koordinationsgeometrie der Oberflächenatome zurückgehender Effekt ausgeschlossen werden.

### 2.2.2.2 Wechselwirkung mit Substraten

Erste Versuche zur Beschreibung der Abhängigkeit von Katalysatoraktivitäten und -selektivitäten von der Größe der aktiven Zentren wurden bereits vor Jahrzehnten unternommen. 1962 wurde von M. Boudart der Begriff der **struktursensitiven Reaktion** geprägt; ein heterogen katalysierte Reaktion ist demnach struktursensitiv, wenn ihre Geschwindigkeit, bezogen auf die Zahl der aktiven Zentren (turn-over frequency, TOF), von der Partikelgröße der Aktivkomponente oder einer spezifischen kristallographischen Orientierung der exponierten Katalysatoroberfläche abhängig ist [309]. In Erweiterung dieses Begriffs durch Bond [310] und Burch [311] können vier Klassen struktursensitiver Reaktionen definiert werden, bei denen die TOF

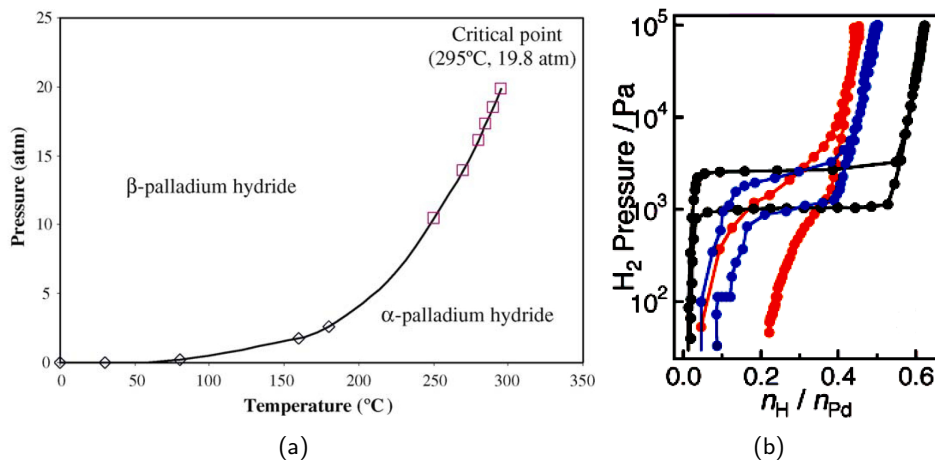


Abbildung 2.9: (a): p-T-Phasendiagramm des Pd-H-Systems (aus [308]), (b): Absorptionsisothermen für das Pd-H-System bei 30°C. Schwarz: Bulk-Pd, blau:  $d(Pd) = 7.0\text{ nm}$ , rot:  $d(Pd) = 2.7\text{ nm}$  (aus [81])

mit zunehmender Partikelgröße unverändert bleibt (Strukturinsensitivität), wächst (antipathetische Struktursensitivität), fällt (sympathetische Struktursensitivität) oder ein Maximum durchläuft (Abbildung 2.10 a).

Eine Ursache für das Phänomen der Struktursensitivität ist der sog. **quantum size effect**, d. h. die größenabhängige Änderung der elektronischen Eigenschaften eines Nanopartikels, die beispielsweise für Platin unterhalb eines Partikeldurchmessers von 2 nm zum vollständigen Verlust der metallischen Eigenschaften führt [312]. Diese erstmals bei der Nickel-katalysierten Ethan-Hydrogenolyse [313] beobachtete Veränderung ist im wesentlichen eine Folge der Dominanz von Atomen an koordinativ ungesättigten Plätzen (*coordinatively unsaturated sites*, CUS), die in kleinen Partikeln zu einer Kontraktion und Energieerhöhung des Metall-Valenzbandes sowie zu einer Abnahme der Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus führt [314]. Eine ähnliche Beeinflussung bei konstanter Partikelgröße kann im Falle bi- bzw. multimetallischer Systeme auch durch benachbarte Fremdatome unterschiedlicher elektronischer Eigenschaften hervorgerufen werden (sog. Ligandeneffekt).

Vom *quantum size effect* unabhängig ist das Auftreten eines **geometrischen Effekts**, der jedoch häufig mit ersterem vergesellschaftet auftritt. Gemäß der Balandinschen Multipllett-Theorie (Prinzip der geometrischen Korrespondenz) [315] hängt die Fähigkeit eines Substrats zur Interaktion mit einer (katalytischen) Oberfläche vom Ausmaß der Übereinstimmung zwischen Substratgeometrie und Koordinationsgeometrie des Metalls ab, wobei sich letztere für Oberflächenatome an Flächen, Kanten oder Ecken eines Nanopartikels deutlich unterscheidet. Der prozentuale Anteil dieser (und weiterer) verschiedenen Oberflächenplätze an der

Gesamtzahl aller auf der Oberfläche eines Nanopartikels befindlichen Atome variiert mit der Partikelgröße; geometrische Berechnungen für verschiedene Partikelgeometrien sind von van Hardeveld und Hartog veröffentlicht worden [316]. Gemäß Abbildung 2.10 b dominieren koordinativ ungesättigte Adsorptionsplätze bei kleinen Partikeldurchmesser (s. auch Abschnitt 7.1 auf Seite 163). Neben den Extremfällen der Ecken, Kanten und Flächen kann sich vor allem auch die Koordinationsgeometrie an Flächen unterschiedlicher kristallographischer Orientierung deutlich unterscheiden. Wie Pradier *et al.* bei der Hydrierung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyds Prenal (3-Methyl-but-2-en-1-al) an Pt-Einkristallobereflächen zeigen konnten, gestatten die (111) bzw. (110)-Oberfläche des Platins die selektive Bildung des allylischen Alkohols bzw. des gesättigten Aldehyds (Selektivität jeweils  $> 60\%$ ) [317]. Darüberhinaus kann die Koordinationssphäre eines potentiellen Adsorptionsplatzes auch durch eine Dilatation bzw. Kompression der Gitterparameter des Metalls verändert werden, was im Falle bi- bzw. multimetallischer Systeme einen Aspekt des sog. Ensemble-Effekts darstellt. Ein monometallisches Beispiel für diese Phänomen ist die gegenüber dem Bulk-Metall veränderte Reaktivität pseudomorph auf Einkristallen aufgewachsener Pd-Lagen [318]. Als letzter Aspekt in diesem Zusammenhang seien die von Zhuang *et al.* an Pt-Nanopartikeln durchgeführten dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen angeführt, die einen Übergang des kristallinen zum amorphen Zustand unterhalb eines Partikeldurchmessers von 1 nm demonstrieren und damit den beobachteten Einbruch in der Wasserstoff-Oxidationsaktivität zu erklären vermögen [319].

Heterogen katalysierte Reaktionen, die Bildung bzw. Bruch einer C-H, O-H oder H-H-Bindung umfassen, wurden lange Zeit als strukturinsensitiv betrachtet [320]; eingehend untersuchte Ausnahmen bilden jedoch beispielsweise Hydrierungen von Alkenen, Dienen und Alkinen [321]. Für weitere Beispiele struktursensitiver Reaktionen wird auf Reviews von Coq *et al.* [322], Che *et al.* [323], Bond *et al.* [310] und Ponec *et al.* [324] verwiesen.

Im Hinblick auf die unterschiedliche Reaktivität verschiedener kristallographischer Oberflächen sei die Möglichkeit erwähnt, deren Bildung im Zuge formselektiver Synthesen von Nanopartikeln zu favorisieren. Für freie Metall-Nanopartikel ist der Anteil einer bestimmten Oberfläche durch das Prinzip der Energieminimierung limitiert, das zur bevorzugten Exposition niedrig indizierter Flächen geringer Oberflächenspannung führt. Die Energie einer Oberfläche steigt dabei i. allg. in folgender Reihenfolge an: (111)  $<$  (100)  $<$  (110)  $<$  (hkl) mit  $h, k$  oder  $l \geq 2$  [325]. Eine universelle Methode, die Oberflächenanteile in Flüssigphasensynthesen zu beeinflussen, besteht im Einsatz sog. strukturdirigierender Agenzien, die durch bevorzugte Adsorption an eine bestimmte Ebene eine weitere Abscheidung unterdrücken<sup>12</sup>.

<sup>12</sup>So unterscheiden sich beispielsweise die Langmuir-Konstanten der Adsorption von Citronensäure auf NaCl-

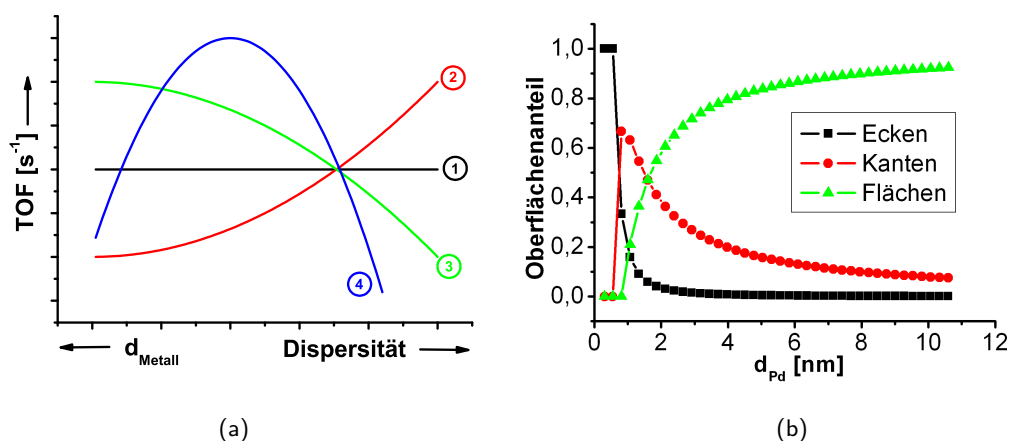


Abbildung 2.10: (a): Abhängigkeit der *turn-over frequency* (TOF) vom Metallpartikel-Durchmesser bzw. der Dispersität für eine strukturinsensitive (1), eine sympathetisch (2) und antipathetisch struktursensitive (3) Reaktion bzw. eine Reaktion, deren TOF ein Maximum durchläuft (4). (b): Anteile von Ecken, Kanten und Flächen auf der Oberfläche eines oktaedrischen Pd-Partikels.

Insbesondere **Polymere** sind **für die formselektive Synthese** von Metall- (PVP für Ag [327]), aber auch von Oxidnanopartikel (PMMA für  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [328]) gut geeignet. Unter Umgehung des Prinzips der Selektiv-Adsorption ist ein besonders hoher Anteil hochindizierter Flächen kürzlich bei Platinpartikeln durch Anwendung niederfrequenter Rechteckpotentiale auf präformierte Partikel in elektrochemischen Verfahren erreicht worden; nach Sun *et al.* können Platin-Tetrakisheptaeder im Bereich zwischen 20 und für die Katalyse sicherlich unbedeutenden 240 nm maßgeschneidert werden [329].

## 2.3 Stereoselektive Hydrierung interner Alkine zu cis-Alkenen

### 2.3.1 katalytische Zugänge zu cis-Alkenen

Für die Realisierung einer (industriellen) stereoselektiven Synthese von cis-Alkenen stehen eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden zur Verfügung, bei denen hinsichtlich chemischer (z.B. Verträglichkeit mit bereits im Substrat befindlichen funktionellen Gruppen), ökonomischer (Stufenzahl, Art der Aufarbeitung) und ökologischer Gesichtspunkte (Selektivität, Koppelprodukte) eine Auswahl aus Eliminierungs-, Additions- und Kupplungs-Eliminierungsreaktionen getroffen werden kann (Abb. 2.11).

Einkristallflächen deutlich ( $6.16 \pm 0.88 \text{ L/mol}$  bzw.  $12.5 \pm 2.0 \text{ L/mol}$  für die (100) bzw. (111)-Oberfläche) [326].

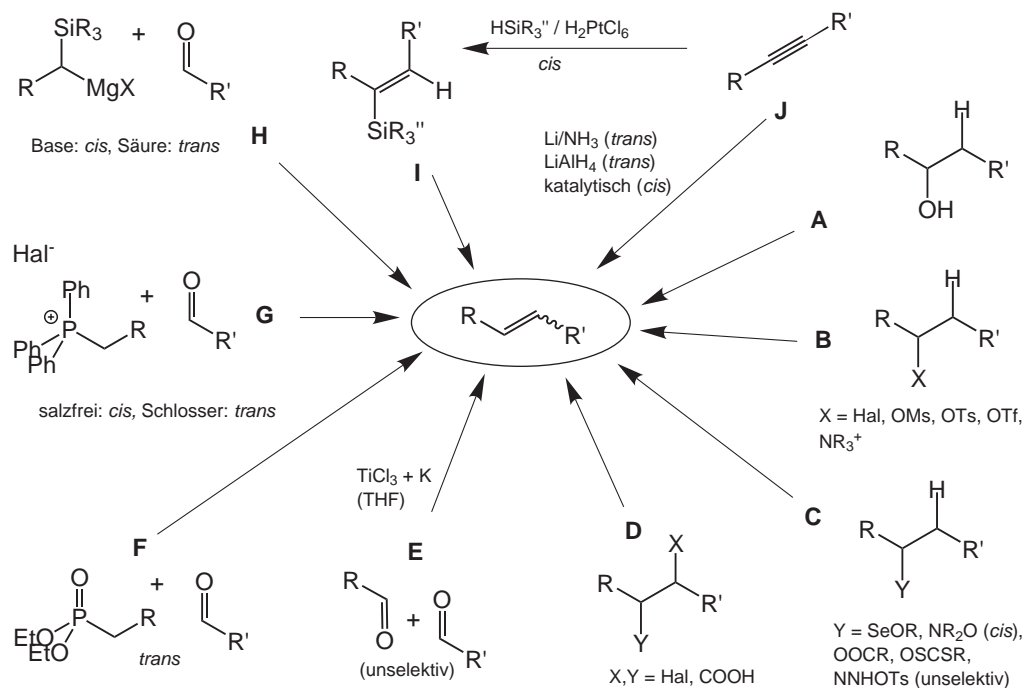


Abbildung 2.11: Darstellungsmöglichkeiten für Alkene

Nachteil der meisten Darstellungsmethoden ist neben den Kosten für die Bereitstellung der in mindestens stöchiometrischen Mengen erforderlichen Reagenzien die zwangsläufige Bildung von Koppelprodukten, die eine Aufarbeitung und Entsorgung nach sich ziehen. Weit vorteilhafter dagegen ist die Gewinnung von internen Alkenen durch direkte *katalytische* Hydrierung bisubstituierter Acetylene, wobei zur Erzielung einer hohen Produktselektivität auf eine Unterdrückung der möglichen Nebenreaktionen geachtet werden muß: Bei der Hydrierung eines einfachen internen Alkins wie 2-Hexin (**2in**) kann neben der gewünschten Hydrierung zu cis-2-Hexen (**c2en**) eine Regio- und Stereoisomerisierung zu den korrespondierenden Alkenen [trans-2-Hexen (**t2en**), cis-3-Hexen (**c3en**), trans-3-Hexen (**t3en**), 1-Hexen (**1en**)], und eine weitergehende Hydrierung zum Hexan (**6an**) beobachtet werden (Abb. 2.12) [330]. Thermodynamisch ist dabei der erste Hydrierungsschritt bevorzugt, was am Beispiel der Acetylenhydrierung mit Standardreaktionsenthalpien von -41.9 kcal/mol (Alkin  $\rightarrow$  Alken) gegenüber -32.7 kcal/mol (Alken  $\rightarrow$  Alkan) deutlich wird [331]. Gemäß einer groben Faustregel weisen zudem die terminalen Alkene bzw. Alkine eine höhere Hydrieraktivität auf als die entsprechenden internen Verbindungen [332]. Sterisch stark gehinderte Alkine wie Bis(triphenylmethyl)acetylen können katalytisch nicht hydriert werden [333].

Eine **Hydrierung in homogener Phase** kann cis-selektiv durch Einsatz von homogen gelö-

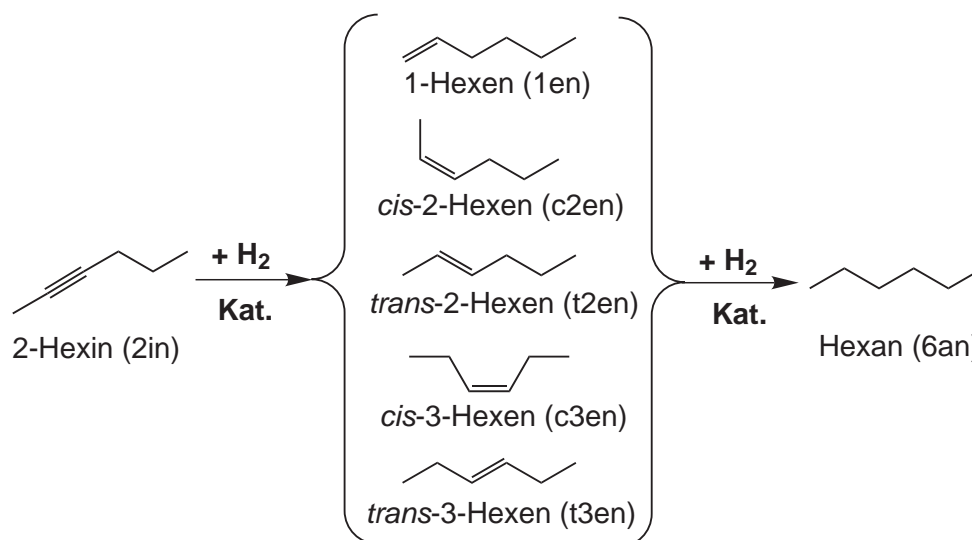


Abbildung 2.12: Reaktionsnetzwerk der Hydrierung von 2-Hexin

sten Übergangsmetallkomplexen erfolgen (auch immobilisierte Varianten sind bekannt [334]). So konnten unter Verwendung von Bis(arylimino)acenaphthen- $Pd^0$ -Komplexen *cis*-3-Hexin mit Ausbeuten  $> 99\%$  aus dem entsprechenden Alkin erhalten werden [330]. Hier, wie auch bei der ebenso hochselektiven Hydrierung von 2-Hexin an Rh-Phosphinkomplexen [335], tritt auch bei milden Bedingungen ( $p(H_2) = 1$  bar, RT) nach Verbrauch von einem Äquivalent  $H_2$  eine Überreduktion zum entsprechenden Alkan ein. Dieses Phänomen kann durch Einsatz von (Aren)tricarbonylchrom-Komplexen unterbunden werden, wird jedoch mit einer schnelleren Deaktivierung des Katalysators durch Bildung von Acetylid-Komplexen erkauft [336]. Die Aktivitäten sind zudem in homogenen Systemen stark sowohl von der Natur des Übergangsmetalls, als auch derer der an ihm koordinierten Liganden abhängig. Im Unterschied zu den genannten Bis(arylimino)acenaphthen- $Pd^0$ -Komplexen werden bei Einsatz primärer Aminliganden unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen ( $p(H_2) = 1.5$  bar,  $30^\circ C$ ) nur 1-Heptin-Umsätze von max. 60% erreicht. Oxo-Mo(VI)- und -Re(VII)-Verbindungen schließlich liefern in der Hydrierung von 3-Hexin selbst nach 24-stündiger Reaktion unter harschen Bedingungen ( $p(H_2) = 40$  bar,  $80^\circ C$ ) nur *cis-trans*-Alkengemische mit Ausbeuten von 4 bzw. 47 %. Extreme Bedingungen von  $180^\circ C$  und 48 h Reaktionszeit erfordert  $[(dippe)NiH]_2$  (*dippe* = 1,2-bis(diisopropylphosphinoethan)), bei dessen Einsatz (1 mol-%) in der Hydrierung para-substituierter Phenylacetylene die *cis/trans*-Selektivität durch die Auswahl des verwendeten Lösungs- bzw. Reduktionsmittels gesteuert werden kann (MeOH liefert *trans*-, Triethylsilan/ $H_2O$  *cis*-Stilbene) [337].



Die bei Anwendung homogener Systeme notwendige Abtrennung der Übergangsmetallverbindungen kann durch Einsatz **heterogener Katalysatoren** umgangen bzw. wesentlich vereinfacht werden. Die heterogen katalysierte Hydrierung von Acetylenen ist seit über 130 Jahren bekannt. Bereits 1874 berichtete de Wilde über die Platin-katalysierte Umsetzung von Acetylen zu Ethan [338], während erst 25 Jahre später die erste Partialhydrierung zu Ethen an Ni und Pd publiziert wurde [339]. Raney-Nickel ist seit den 1930er Jahren für seine Fähigkeit zur partiellen Hydrierung von Alkinen (Chemoselektivität) bekannt [340]; andere Raney-Metalle wie Eisen erfordern die Anwendung hoher Wasserstoffdrücke (70-100 bar) und Temperaturen (100-150°C) [341]. Bereits 1909 wurde von Paal eine Mitteilung veröffentlicht, in der die selektive Hydrierung von 3-Phenyl-2-propinsäure zu cis-Zimtsäure an Palladium-Kolloiden beschrieben wurde [342]; über die sich bis zur Gegenwart anschließende Entwicklung sei auf Übersichtsartikel verwiesen [343, 344]. Zu den in der Literatur gegenwärtig am häufigsten verwendeten Systemen heterogener Katalysatoren für die cis-selektive Hydrierung interner Alkine zählen reduzierte Pd-, Pt- bzw. Ni-Agglomerate, die als Voll- oder Trägerkatalysatoren - optional i. Ggw. von Additiven - meist in Flüssigphasenreduktionen eingesetzt werden. Daneben sind auch bimetallische Systeme untersucht worden [225]. Nach Maier *et al.* erzielen vorwiegend jene Metalle eine hohe Aktivität in der Alkinhydrierung, die vermehrt Wasserstoff in ihre Volumenphase aufzunehmen vermögen (Pd, Ni; benachteiligt sind z. B. Pt und Ru) [345]. Unter allen Übergangsmetallen zeigt Palladium ein Optimum an Aktivität und cis-Alken-Selektivität [331]. Auf industrieller Ebene werden für die Hydrierung für Acetylen zu Ethen hauptsächlich Pd-Systeme eingesetzt. Bei Anwendung einer von Phillips Petroleum Inc. entwickelten Technologie kann der Temperaturbereich, in dem Acetylen vollständig umgesetzt, die Ethylenhydrierung jedoch noch unterdrückt wird, durch Imprägnierung von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Silbernitrat von 12 auf 38 K deutlich verbreitert werden (Ag/Pd-Verhältnis > 2) [346]. Die Empfindlichkeit solcher kommerzieller Pd-Ag-Katalysatoren gegenüber häufig im Feed auftretenden H<sub>2</sub>S-Verunreinigungen kann durch Promotierung mit KF signifikant verringert werden [347]. Für höhere Alkine kamen dagegen bis vor kurzem ausschließlich mit Bleiacetat vergiftete Palladium-Katalysatoren auf Calciumcarbonatbasis unter Zusatz von Chinolin (klassische Lindlar-Katalysatoren [348]) zum Einsatz [349]; kommerzielle, bleifreie Alternativen auf Basis präformierter Palladiumkolloide ( $d_{Pd} \approx 7$  nm) werden von der BASF seit Ende 2008 auf Basis von Kohle- und Titansilicalit-Trägern angeboten ( $w_{Pd} = 0.5-0.6$  Ma.%) [350]. Es ist zu vermuten, dass sich deren Herstellung eng an das bereits vor über 10 Jahren erteilte Patent von Heineke *et al.* anlehnt [351]. Demnach werden die Kolloide durch mehrtägige (!) Reduktion von Palladiumacetat mit 3-Methyl-1-butanol (50 - 70°C) i. Ggw. von 4 - 13 Äquivalenten Triphenylphosphan oder 1,10-Phenanthrolin synthetisiert. Nach Immobilisierung durch schlichtes Verrühren mit dem Träger kann die Aktivität der so

erhaltenen Katalysatoren durch Calcination (5 h bei 180°C) deutlich erhöht werden.

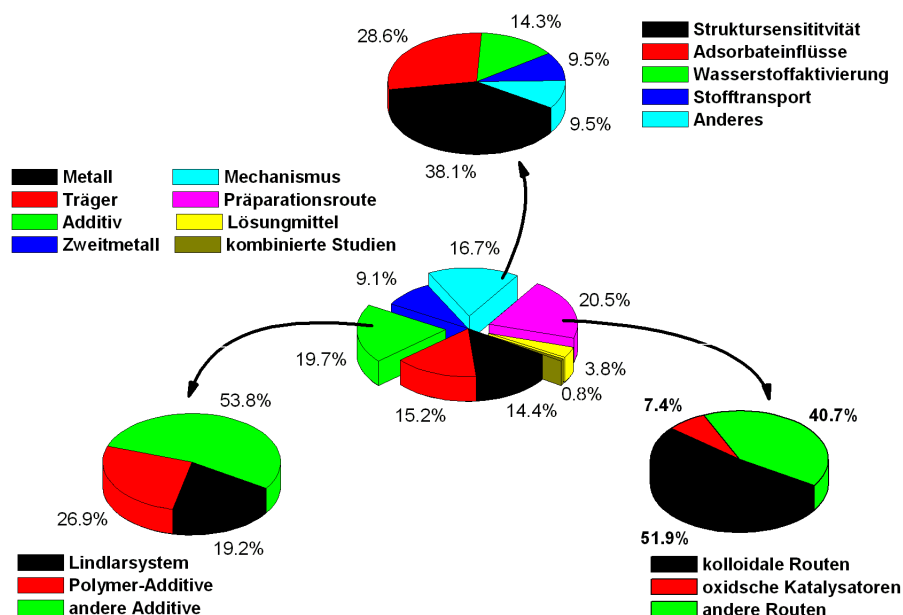


Abbildung 2.13: Prozentuale Verteilung der in der Literatur untersuchten Einflußfaktoren auf die Selektivität von Alkinhydrierungen (93 Veröffentlichungen)

Die wissenschaftliche und technische Literatur, welche die Einflußfaktoren auf den Verlauf heterogen katalysierter Alkinhydrierungen untersucht, fokussiert hierbei in gleichen Anteilen die Hydrierung von Acetylen (Untersuchung der Chemoselektivität), terminalen (Chemoselektivität + Regioselektivität) und internen Alkinen (Chemo- + Regio- + Stereoselektivität). Der folgende Abschnitt gibt eine Übersicht über die in der Literatur untersuchten Parameter, welche die Aktivität und Selektivität der Gas- oder Flüssigphasenhydrierung terminaler und interner Alkine bzw. von Acetylen beeinflussen. Eine schematische (freilich nicht repräsentative) Verteilung der Bedeutung der Parameter bzw. des ihnen in der Literatur entgegengebrachten Interesses zeigt Abb. 2.13. Um die in verschiedenen Studien beobachteten Veränderungen von Aktivität und Selektivität bei Variation von Katalysatorsynthese- und Reaktionsparametern interpretieren zu können, sind mehrere, teils komplementäre, teils widersprüchliche Modelle entwickelt worden, die nachfolgend anhand der ihnen zugrundeliegenden Prinzipien aufgegliedert werden.

### 2.3.2 Einflußfaktoren auf den Verlauf heterogen katalysierter Alkinhydrierungen

#### 2.3.2.1 Mechanismus: Allgemeines

Bei heterogen katalysierten Hydrierungen von internen Alkinen kann deren starke Chemisorption auf der Katalysatoroberfläche sowie die häufig beobachtete cis-Selektivität auf die hohe, rotationssymmetrisch verteilte Elektronendichte entlang der linearen Dreifachbindung zwischen den beiden sp-hybridisierten C-Atomen zurückgeführt werden [331]. Mechanistisch ist die Entstehung der möglichen Nebenprodukte allein durch Folgereaktionen der primär gebildeten cis-Alkene zu verstehen, die typischerweise nach dem Horiuti-Polanyi-Mechanismus verlaufen [352]. Nach Molnar *et al.* werden Alkene ausschließlich nach planarer Koordination des Alkins an die Pd-Oberfläche gebildet, die mit dissoziativ chemisorbiertem Wasserstoff belegt ist [353]. Diese planare Anordnung bedingt die Bildung eines cis-konfigurierten, oberflächengebundenen  $\pi$ - oder di- $\sigma$ -Komplexes ("Metallacyclobutan-Intermediat", (I)); nach Desorption wird das cis-Alken freigesetzt (Abb. 2.14 erste Zeile). Ausgehend vom noch immer gebundenen oder durch Readsorption des cis-Alkens entstandenen (I) kann eine Deaktivierung des Katalysators allgemein durch dessen Bedeckung mit "Grünölen" erklärt werden, deren Bildung bei Wasserstoffmangel durch eine partielle Dehydrierung von (I) eingeleitet wird (Abb. 2.14 zweite Zeile). Nach Maier *et al.* wirken sich diese "Grünöle" zwar nachteilig auf die Aktivität des Katalysators aus, vermögen jedoch nicht das Selektivitätsverhalten zu beeinflussen [345]. Die zur Entstehung von Nebenprodukten führende Isomerisierung wird durch Öffnung des di- $\sigma$ -Komplexes eingeleitet, wobei eine oberflächengebundene Alkyl-Spezies (II) gebildet wird. Aus (II) kann nun durch Hydrogenolyse auch der zweiten C-Metall-Bindung das gesättigte Alkan entstehen, während eine Rotation um die Bindung zwischen den nun sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atomen mit nachfolgendem erneutem "Ringschluß" die cis/trans-Isomerisierung einleitet (Abb. 2.14 dritte Zeile, links). Erfolgt ausgehend von (II) ein erneuter "Ringschluß" jedoch durch Entfernung eines zum Ring (I)  $\beta$ -ständigen Wasserstoffs, eröffnet dies den Weg zur Bildung des (cis- oder trans-konfigurierten) Regioisomers (Abb. 2.14 dritte Zeile, rechts).

Wie der Mechanismus zeigt, besteht eine prinzipielle Möglichkeit zur selektiven Bildung des cis-2-Alkens darin, die Desorption des Intermediats (I) zu favorisieren bzw. eine Readsorption des bereits gebildeten cis-2-Alkens zu unterbinden. Nach Farkas *et al.* adsorbieren C-C-Dreifachbindungen stärker auf Metalloberflächen als C-C-Doppelbindungen [354], was das nahezu ausschließlich zu beobachtende Phänomen erklärt, dass die Bildung von Nebenprodukten meist erst nach fast vollständigem Umsatz des Alkins einsetzt. Soll der Zwang zu einer

reaktionstechnischen Steuerung der Selektivität (Abbruch der Hydrierung vor Erreichung des 100 %igen Alkin-Umsatzes) umgangen werden, müssen selektive Hydrierkatalysatoren auch i. Ggw. hoher Konzentrationen des Alkens dessen Readsorption verhindern. Ihre Bestätigung findet diese Modellvorstellung beim Vergleich der Hydrierung zweier substituierter Alkine, deren Substituenten unterschiedlich stark an die Metalloberfläche koordinieren und damit das intrinsische Adsorptionsverhalten im Reaktionsgemisch beeinflussen. So konnten Campos *et al.* zeigen, dass bei 18-stündiger Hydrierung von  $\gamma$ -Hydroxy- und  $\gamma$ -Aminoalkinen (DMF, RT, 1 bar  $H_2$ ) zwar beide Substrate vollständig umgesetzt werden, erstere jedoch ein Gemisch aus dem cis- (92 %) und trans-Alken (8 %) liefern, während im Falle der stärker koordinierenden Aminoverbindung lediglich das gesättigte Amin isoliert werden konnte [355].

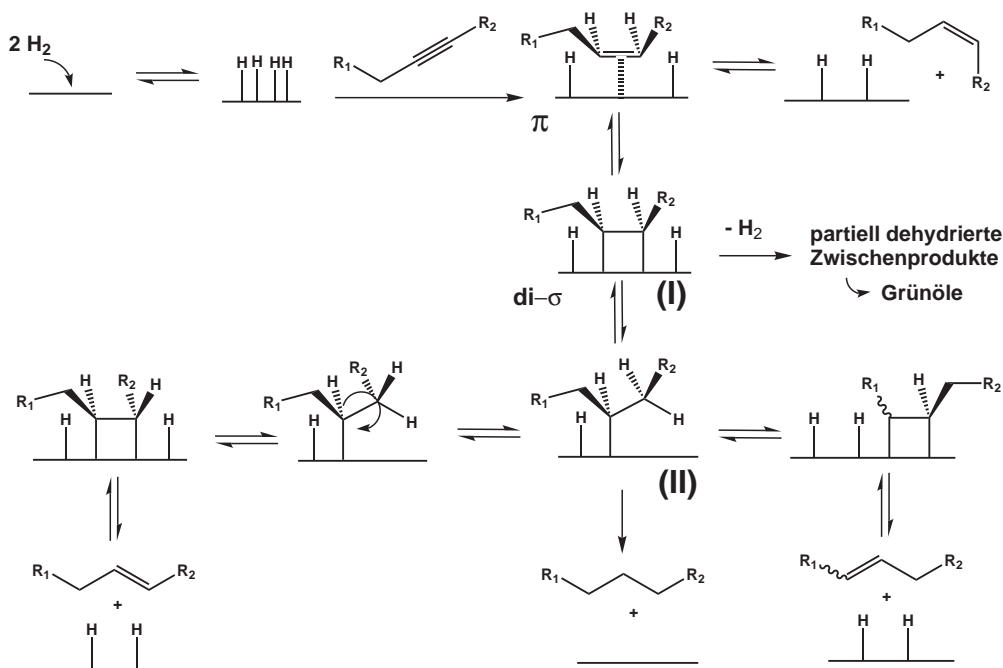


Abbildung 2.14: Mechanismus der heterogen katalysierten Hydrierung interner Alkine

Neben den bislang erwähnten Phänomenen kann auch der Reaktionstemperatur ein signifikanter Einfluß auf das Selektivitätsverhalten einer Alkinhydrierung zugeschrieben werden. So kann den von Anderson *et al.* [356] publizierten Daten entnommen werden, dass bei Erniedrigung der Reaktionstemperatur von 50°C auf 25°C in der Flüssigphasenhydrierung von 2-Hexin (5 Ma.% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Toluol, 1 bar  $H_2$ ) die Umsatzgeschwindigkeit des Edukts nicht einmal halbiert (von  $1.6 \cdot 10^{-2}$  mol/(L·s) auf  $1.0 \cdot 10^{-2}$  mol/(L·s)), die Umsatzgeschwindigkeit des 2-Hexens jedoch von  $6.5 \cdot 10^{-3}$  mol/(L·s) um etwa eine Größenordnung auf  $6.7 \cdot 10^{-4}$  mol/(L·s) vermindert wird.

### 2.3.2.2 Mechanismus: Struktursensitivität

Bei der von Maier *et al.* untersuchten Hydrierung von 2-Hexin an verschiedenen Palladiumoberflächen wurde festgestellt, dass höhere Ausbeuten zum gewünschten cis-2-Hexen ( $c_{2en}$ ) vorwiegend an der (111)-Oberfläche erzielt werden können ( $S_{c_{2en}} = 87\%$ ), während deutlich verminderte Werte für die Pd-(110)-Oberfläche ( $S_{c_{2en}} = 37\%$ ) ermittelt wurden [345]. Diese Diskrepanz kann nach Darstellung des Autors mit den an der (110)-Oberfläche auftretenden Versetzungen und Stufen-Atomen erklärt werden, die gemäß Abb. 2.15 eine Koordination sowohl des Alkins als auch des Metallacyclobutanrings sowie der daraus entstehenden primären und sekundären Alkylreste zulassen. Im Falle der (111)-Oberfläche ist jedoch die Adsorption sowohl des Alken-Komplexes als auch der zu Regio- und cis/trans-Isomerisierung führenden sekundären Alkylreste sterisch so stark behindert, dass einerseits die Desorption des cis-2-Alkens sehr stark begünstigt und andererseits eine Isomerisierung unterdrückt wird. Genau gesprochen ist also nicht die Alkinhydrierung an sich, sondern nur die Isomerisierung des Zielprodukts als (im Hinblick auf die Partikelmorphologie) struktursensitiv anzusehen.

Daraus kann allgemein abgeleitet werden, dass für eine selektive Hydrierung von internen Alkinen zum cis-2-Alken im Katalysator vorwiegend hochkoordinierte Metalloberflächen exponiert werden sollten; alternativ hierzu besteht die Möglichkeit, koordinativ ungesättigte Oberflächenplätze zu deaktivieren bzw. für eine Readsorption der cis-2-Alkene unzugänglich zu machen, was in der Praxis durch Zugabe von Modifikatoren erreicht wird (Prinzip der selektiven Vergiftung, s. Abschnitt 2.3.2.3). Unterstützung findet diese Modellvorstellung beim Vergleich unterschiedlich gealterter Palladiumkatalysatoren in der Hydrierung von 2-Hexin [357]. Während bei frischem Pd/CaCO<sub>3</sub> die Bildung der Nebenprodukte bereits bei einem 2-Hexin-Umsatz von 20 % einsetzt und so eine maximale  $S_{c_{2en}}$  von 77 % erreicht werden kann, läßt sich dieser Wert deutlich steigern, wenn der Katalysator gealtert ( $S_{c_{2en}} = 88\%$ ) bzw. einer vierstündigen Gasphasenreduktion (H<sub>2</sub>, 400°C unterzogen wurde ( $S_{c_{2en}} = 90\%$ ), wobei unter Reorganisation der exponierten Metalloberfläche eine Ausheilung der Oberflächendefekte und -versetzungen des Pd eintritt. Der gleiche Effekt kann dadurch erzielt werden, dass der frische Katalysator mit einer Bleiacetat-Lösung behandelt wird ( $S_{c_{2en}} = 90\%$ ) [357]. Die Rolle des Bleis im Lindlar-Katalysator besteht mithin darin, unselektive CUS gezielt zu blockieren [358]. Die Arbeiten von Maier und Schlögl lösen damit frühere, teils widersprüchliche Modellvorstellungen zur Rolle des Bleis im Lindlar-Katalysator ab [359–361]. Es muß an dieser Stelle festgehalten werden, dass der beschriebene Diskriminierungsmechanismus bei Hydrierung terminaler Alkine in einigen Fällen schwächer ausgeprägt ist, da im Rahmen des zuvor beschriebenen Modells lediglich ein monosubstituiertes Metallacyclobutan bzw. daraus ein primärer Alkylrest auf der Metalloberfläche gebildet werden. Dies kann für

Nickel-Katalysatoren durch experimentelle Befunde bestätigt werden, die im Gegensatz zur Hydrierung von 2- bzw. 3-Hexin im Falle von 1-Octin (EtOH, 25°C, 1 bar H<sub>2</sub>) die Bildung von Nebenprodukten schon vor dem vollständigen Umsatz erkennen lassen [362]. Dagegen bestätigen jüngste Ergebnisse von Anderson *et al.* für die Hydrierung von 1-Hexin (Toluol, 25°C, 1 bar H<sub>2</sub>) an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-geträgerten Palladiumkatalysatoren die Beobachtung, dass Folgereaktionen erst nach vollständiger Abreaktion des Alkins eintreten [356]. Anhand von begleitenden CO-DRIFTS-Untersuchungen konnten die Autoren darüberhinaus feststellen, dass die bei Dotierung der Katalysatoren mit Bismut beobachtbare Unterdrückung der Folgereaktionen auf eine selektive Bedeckung von CUS zurückgeführt werden kann. Erstaunlicherweise unterscheidet sich das Verhalten dieser Bi-dotierten Katalysatoren im Falle der Hydrierung des *internen* Alkins 2-Hexin jedoch nicht von jenem eines undotierten Pd-Katalysators; ebenso erweist sich der (bei 2-Hexin wirksame) Lindlar-Katalysator in der gleichen Studie bei Vergleich mit einem undotierten Pd-Katalysator uneffektiv beim Einsatz in der Hydrierung des terminalen Alkins (1-Hexin) [356]. Im Widerspruch zur hier geschilderten, weithin akzeptierten Modellvorstellung, ziehen die Autoren aus ihren Beobachtungen den Schluß, dass sich die Nebenproduktbildung bei der Hydrierung *interner* Alkine vorzugsweise gerade auf den hochkoordinierten Flächen vollzieht, während bei terminalen Alkinen weiterhin die CUS als hierfür verantwortliche Orte erachtet werden. Den Nachweis für die postulierte Anlagerung von Blei auf den *Flächen* eines Pd-Partikels (versus Bi auf den Kanten) durch ein weiteres CO-DRIFTS-Experiment bleiben die Autoren jedoch schuldig.

Neben einer Ausheilung der Partikeloberfläche bzw. der selektiven Blockierung von CUS ist deren Anteil an der Gesamtzahl frei zugänglicher Pd-Atome auf der Partikeloberfläche gemäß den Darstellungen in Abschnitt 2.2.2.2 auch durch eine Variation des Partikeldurchmessers beeinflussbar. Die auf die Gesamt-Partikeloberfläche normierten Umsatzgeschwindigkeiten (*turn-over frequencies*, TOFs) Palladium-katalysierter Alkinhydrierungen nehmen im allgemeinen mit steigender Partikelgröße zu [353]; ein Effekt, der als antipathetische Struktursensitivität bezeichnet wird [321] und auf den zunehmenden Anteil hochkoordinierter Oberflächen (wie z. B. [111]) an der Gesamt-Partikeloberfläche zurückgeführt werden kann. In Übereinstimmung mit dem von Maier postulierten Modell sind höhere Umsatzzahlen (*turn-over numbers*, TON) zu terminalen Alkenen mit steigender Partikelgröße bzw. zunehmendem Aggregationsgrad für  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-immobilisierte, unstabilisierte, oxidische Pd-Kolloide [167] beobachtet worden (Hydrierung von Phenylacetylen in n-Heptan, 10 bar H<sub>2</sub>, 17°C). Unterstützt wird diese Annahme durch aktuelle Ergebnisse von Kiwi-Minsker *et al.*, wonach bei der Hydrierung des (ebenfalls terminalen) Alkins 2-Methylbut-3-in-2-ol zwar eine partikelgrößenunabhängige Selektivität zum Alken beobachtet werden kann; hierbei bleibt die auf die Pd-(111)-Oberfläche normierte TOF jedoch konstant [363–365]. Ebenfalls in der

jüngeren Literatur sind jedoch auch Gegenbeispiele bekannt. So berichten Anderson *et al.* über konstante Umsatzgeschwindigkeiten bei der Hydrierung von 1-Hexin (Toluol, 25°C, 1 bar H<sub>2</sub>) an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-geträgerten Palladiumkatalysatoren, wenn Durchmesser und Oberfläche der Pd-Partikel verdoppelt werden (3.4 nm und 7.9 µmol Pd/g<sub>Kat</sub> vs. 8 nm und 14.8 µmol Pd/g<sub>Kat</sub>), was einer Abnahme der TOF mit steigender Partikelgröße entspricht [356]. Mit diesem Effekt einhergehend, wird zudem eine Unterdrückung der Regio-Isomerisierung des intermediär gebildeten cis-2-Hexens zugunsten dessen Hydrierung beobachtet, wie eine Steigerung des Verhältnisses der Stationärkonzentrationen von Hexan und trans-2-Hexen zeigt.

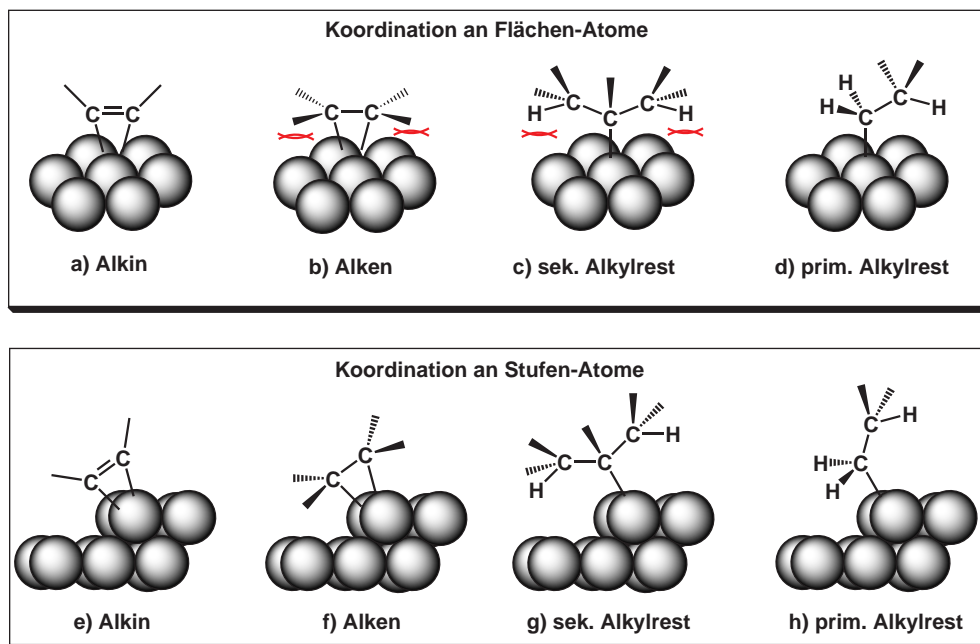


Abbildung 2.15: Modelle sterischer Wechselwirkungen von Alkinen und durch Hydrierung entstandenen Intermediaten an Flächen- bzw. Stufenatomen eines (Edel-) Metallnanopartikels (Nach [345])

### 2.3.2.3 Sorptionsverhalten

Ein im Hinblick auf Mechanismus und Struktursensitivität der Alkinhydrierung naheliegendes Instrument zur Beeinflussung der Produktselektivität besteht in der Zugabe solcher Substanzen zum Reaktionsgemisch, die (a) stärker als die primär gebildeten cis-2-Alkine auf der Oberfläche des Aktivmetalls adsorbieren (und damit dessen Readsorption / Weiterreaktion verhindern), ohne jedoch (b) die Adsorption des Alkins und damit die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinträchtigen bzw. (c) selbst einem Wasserstoffangriff zu unterliegen. Im Lindlar-System kommt diese Rolle Aminen, klassischerweise Chinolin zu, jedoch können auch die

gemäß Abschnitt 2.3.2.1 als Nebenprodukte gebildeten "Grünöle" eine solche Rolle übernehmen. Diese können zudem zu verminderten Alken-Selektivitäten führende Überhitzungseffekte, wie sie in frischen bzw. regenerierten Pd-Katalysatoren bei Gasphasenhydrierung von Acetylenen auftreten, vermeiden [366]. Da die Bildung der "Grünöle" unter wasserstoffarmen Bedingungen und bei niedrigen Temperaturen favorisiert wird [367], kann die cis-2-Alken-Selektivität unmodifizierter Palladiumkatalysatoren durch eine geschickte Wahl des  $H_2$ /Substrat-Verhältnisses und der Temperatur maximiert werden; es muß dabei jedoch darauf geachtet werden, dass einmal gebildete "Grünöle" i.d.R. unter Reaktionsbedingungen nicht mehr von der Katalysatoroberfläche entfernt werden können und eine Regenerierung des Katalysators erforderlich machen [331]. Einer selektivitätsbeeinflussenden Wirkung der "Grünöle" stehen jedoch die Ergebnisse von Maier *et al.* entgegen, die diesen lediglich aktivitätsmindernde Eigenschaften zuschreiben [345].

Soll unter wasserstoffreichen Bedingungen gearbeitet werden, müssen externe Additive zugesetzt werden; neben Chinolin sind in der Literatur weitere, vor allem stickstoffhaltige Substanzen bekannt, die die Hydrierung nach Aufnahme von einem Äquivalent Wasserstoff zu terminieren vermögen (s. Tab. 2.6). Ein die Selektivität für cis-Olefine fördernder Effekt wird auch dem reinen Ammoniak zugeschrieben [368]. Am Beispiel von Pd-Kolloiden, die mit vinylpyridinhaltigen Copolymeren stabilisiert wurden, konnte Bronstein *et al.* zeigen, dass bei Verwendung von Polymerstabilisatoren der positive Einfluß auf das Selektivitätsverhalten dadurch maximiert werden kann, dass die stickstoffhaltigen Abschnitte des Polymers in möglichst engen Kontakt mit dem Metallzentrum gebracht werden [369]. Ein Highlight stellen die von Kaneda *et al.* präparierten, mit PAMAM-Dendrimeren stabilisierten Pd-Kolloide dar, die 1-Phenyl-1-propin mit 96 %iger Ausbeute zum gewünschten 1-Phenyl-cis-1-propin zu hydrieren vermögen, während der Lindlar-Katalysator unter den gleichen Bedingungen (25°C, DCM, 1 bar  $H_2$ ) zu 46 % den gesättigten Kohlenwasserstoff liefert [370].



## 2 Stand Wissenschaft und Technik

Tabelle 2.6: Beispiele zur Erhöhung der cis-Alken-Selektivität durch die Zugabe von Additiven, die eine Readsorption des Zielprodukts verhindern. Wenn nicht anderes angegeben, beziehen sich die Selektivitätsangaben auf vollständigen Umsatz des Alkins. <sup>a</sup>: Polystyrol-*block*-Poly-(4-vinylpyridin)

Eintrag	Katalysator	Additiv	Substrat	Bemerkungen	Literatur
1	Lindlar	Pyridin	3-Hexin, 5-Decin, 2-Methyl-7-Octadecin	S (2-Methyl- <i>cis</i> -7-Octadecin) = 98 %	[371]
2	Ni-Borid	Chinolin	1-Octin, 2-Hexin, 3-Hexin, 1-Phenyl-1-Propin	25°C, EtOH; S > 90%	[362]
3	Pd-Borid	Csl	2-Hexin	25°C, EtOH, 1 bar H <sub>2</sub> ; S ( <i>cis</i> -2-Hexen) = 100%	[372]
4	Pd-Schwamm	tert-Amylalkohol	2-Hexin	20°C, EtOH, 1 bar H <sub>2</sub> ; S ( <i>cis</i> -2-Hexen) = 97.8 %	[373]
5	Pt/Magnetit	ionische Flüssigkeit	Diphenylacetylen	90°C, MeOH, 14 bar H <sub>2</sub> ; S ( <i>cis</i> -Stilben) = 95%	[374]
6	Pd/ZnO/FeCrAl	Chinolin	2-Methylbut-3-in-2-ol	35°C, Wasser, 5 bar H <sub>2</sub> ; S (2-Methylbut-3-en-2-ol) = 95 %	[375]
7	Lindlar	Ethylendiamin	1-Amino-8-Phenyl-4-in	25°C, DMF, 1 bar H <sub>2</sub> ; S (1-Amino-8-Phenyl- <i>cis</i> -4-en) = 97.6 %	[355]
8	bimetallische Pd-Kolloide	PS- <i>b</i> -P4VP <sup>a</sup>	Dehydrolinalool	25°C, Toluol, 1 bar H <sub>2</sub> ; S (Linalool) = 99.8 %	[376]
9	Pd-Kolloid	Polyethylenimin	Diphenylacetylen	25°C, MeOH / Dioxan 1:1, 1 bar H <sub>2</sub> ; S ( <i>cis</i> -Stilben) = 97 %	[110]

Die Technologie der Beeinflussung von Reaktivität und Selektivitätsverhalten von Katalysatoren durch Zusatz von Additiven ist für viele katalysierte Reaktionsklassen anzutreffen; als hochentwickelte, aber auch hochspezialisierte Beispiele gelten enantioselektive Hydrierungen an mit Cinchona-Alkaloiden modifizierten Pt-Katalysatoren bzw. mit Weinsäure/NaBr

modifizierte Raney-Nickel-Katalysatoren. Amin-Modifikatoren finden in den verschiedensten Reaktionsklassen Verwendung, so bei der Partialhydrierung von Alkinen und Arenen, bei der Selektivhydrierung von Nitrogruppen in Anwesenheit von Halogensubstituenten, bei der stereoselektiven Hydrierung  $\alpha$ -funktionalisierter Carbonylverbindungen, der Luft-Oxidation von Alkoholen oder der Expoxidierung von Allylalkoholen [14]. Neben der cis-selektiven Hydrierung von C-C-Dreifachbindungen sind Lindlar-Systeme auch erfolgreich in andern heterogen katalysierten Reduktion feinchemischer Substrate eingesetzt worden [377–379]. Ein analoges Konzept wird bei der Hydrierung von Alkanoylchloriden zu Aldehyden angewandt, wobei der dort angewandte Rosenmund-Katalysator ursprünglich einen mit Chinolin und Schwefel vergifteten Bariumsulfat-geträgerten Palladium-Katalysator darstellt [320]; darüberhinaus wurden ebenfalls bereits Natriumacetat, N,N-Dimethylanilin, Thioharnstoff, Thiophen, Dibenzothiophen, Ethyldiisopropylamin und Chinolin unter optionaler Verwendung von Schwefel eingesetzt [380].

### 2.3.2.4 Elektronische Effekte

Neben dem in Abschnitt 2.3.2.3 dargestellten Prinzip der gezielten Vergiftung unselektiver CUS können Additive den Verlauf der Alkinhydrierung auch elektronisch beeinflussen. Bei Darstellung des Mechanismus in Abschnitt 2.3.2.1 wurde bereits auf die von Farkas [354] postulierte unterschiedlich starke Anbindung von Alkinen und Alkenen an die Pd-Oberfläche erwähnt; der Anbindung zugrunde liegt ein Ladungstransfer zwischen dem Adsorbat und den halbbesetzten d-Orbitalen des Metalls ( $d_{\pi} - d_{\pi}$  oder  $d_{\pi} - \pi^*$ ) [331]. Jüngste DFT-Rechnungen von Lopez *et al.* bestätigen diese Vorstellung; demnach wird bei Adsorption eines Acetylen-Moleküls auf einer Pd(111)-Oberfläche eine Energie von  $E_{ads,Acetylen} = -2.02$  eV (-195.1 kJ/mol) frei, während die Adsorption von Ethylen lediglich mit  $E_{ads,Ethylen} = -0.82$  eV (-78.9 kJ/mol) begünstigt ist [381]. Auf Basis dieser Rechnungen kann der Autor ferner die selektivitätserhöhende Wirkung von Kohlenmonoxid für die Partialhydrierung von Acetylen dadurch erklären, dass dieses eine dem Acetylen identische Adsorptionswärme von  $E_{ads,CO} = -2.02$  eV pro Molekül (-195.1 kJ/mol) aufweist. Von größerer Bedeutung ist jedoch die Tatsache, dass ein Kohlenmonoxid-Adsorbat die Elektronendichte im Palladium deutlich erhöht, was wiederum eine Anhebung der Adsorptionsenergien des Acetylen- und Ethylenadsorbats nach sich zieht. Mit  $E_{ads,Acetylen(CO)} = -1.26$  eV (-121.7 kJ/mol) ist Acetylen dabei noch immer ausreichend stark für eine Hydrierung an die Palladiumoberfläche gebunden, während Ethylen mit  $E_{ads,Ethylen(CO)} = -0.16$  eV (-15.4 kJ/mol) nun rasch von der Oberfläche desorbiert und nicht mehr für eine Weiterreaktion zu Ethan zur Verfügung steht [381]. Ohne die Bereitstellung von Additiven wie CO bestehen vergleichbare Unter-

schiede in der Adsorptionsenergie zwischen Alkin und Alken bei Wechsel des Metalls (Gold [381], Cu/Zn [382]) bzw. bei Promotierung des Aktivmetalls mit einem Zweitmetall (Pd + Pt, Zn, Au [376], Pd + Alkalimetall [383], Ni + B [384], Pd + B [372])<sup>13</sup> oder bei Verwendung Elektronendichte bereitstellender Trägermaterialien [386]. Für den letzten Fall hat Luna *et al.* eine Steigerung des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrierung von Phenylacetylen und Styrol mit Nickel-Katalysatoren in der Reihenfolge Ni/C < Ni/SiO<sub>2</sub> < Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Ni/AlPO<sub>4</sub> beobachtet [387].

Unter anderem auch ein elektronischer Beitrag liegt vermutlich dem vielfach zitierten selektivitätserhöhenden **Effekt basischer Trägermaterialien** zugrunde. So berichten Bönemann *et al.* über eine Steigerung der cis-Alkenselektivität bei der Hydrierung von 3-Hexin-1-ol, wenn Palladium auf Trägermaterialien in der Reihenfolge Aktivkohle < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < CeO<sub>2</sub> < CaCO<sub>3</sub> immobilisiert wird [388]. Die Befunde decken sich so mit den an Pd-[389] bzw. Pt-Katalysatoren [390] gewonnenen Beobachtungen, wonach die cis-Alken-Selektivität durch Zugabe von Alkalihydroxiden erhöht werden kann. Ein Gegenbeispiel findet sich bei Anderson *et al.*, die nahezu identische Konzentrations-Zeit-Profile bei der Hydrierung von 2-Hexin (Toluol, 50°C, 1 bar H<sub>2</sub>) an 5 Ma.% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 5 Ma.% Pd/CaCO<sub>3</sub> beobachten konnten. Neben einem potentiellen elektronischen Effekt ist den auf basischen Oxiden geträgerten Katalysatoren darüberhinaus ein positiver Einfluß durch deren oftmals geringe spezifische Oberflächen und Porenvolumina zuzuschreiben, wie im nächsten Abschnitt erläutert wird.

### 2.3.2.5 Stofftransporteffekte

Befinden sich die Aktivzentren eines Alkinhydrierungskatalysators in schwer zugänglichen Poren, kann hierdurch die Aktivität des Katalysators negativ beeinflusst werden, wie Mastalir *et al.* am Beispiel verschiedener Hexine zeigen konnte, die über in MCM-41 inkorporierte Platinpartikeln hydriert werden [391]. Abgesehen von der intrinsischen Selektivität des gewählten Systems aus Substrat und Katalysator kann sich die Zugänglichkeit der Aktivzentren auf das Selektivitätsverhalten des Katalysators auswirken. So bewirkt etwa eine deutliche Stofftransportlimitierung innerhalb einer Katalysatorpore (etwa bei durch Imprägnierungsverfahren hergestellten Katalysatoren [392]), dass das primär gebildete cis-Alken infolge Anreicherung in der Pore mit höherer Wahrscheinlichkeit readsorbiert (und dann weiterreagiert), als dies bei optimaler Zugänglichkeit des Aktivzentrums der Fall wäre [393]. Dementsprechend sind für die selektive Alkinhydrierung solche Katalysatoren vorzuziehen, die ein geringes Porenvolumen und/oder große Porendurchmesser bzw. eine schalenförmige Verteilung des Edelmetalls

<sup>13</sup>Kalium-Promotoren zeigen bei hohen Alken-Selektivitäten jedoch die erhöhte Neigung zur Bildung von Oligomeren [385].

über das Trägerkorn aufweisen [394].

Dies kann neben der Verwendung geeigneter, möglichst unporöser Trägermaterialien (demnach sollten Aktivkohlen vermieden werden!) vor allem durch eine geschickte Wahl des Präparationsverfahrens erzielt werden. Gemäß den Ausführungen zur Katalysatopräparation in Abschnitt 2.1 auf Seite 6 sind hierfür neben *deposition-precipitation*-Verfahren besonders kolloidale Methoden geeignet, die die Abscheidung präformierter, definierter Partikel auf der Trägeroberfläche gestatten [395]. In einer Studie über **PVP-stabilisierte**, auf einem Ti-Si-Mischoxid immobilisierte **Platinkolloide** konnte Bradley *et al.* zeigen, dass das für die Stabilisierung des Kolloids eingesetzte Polymer zusätzlich einen selektivitätssteigernden Effekt bei der Hydrierung von 2-Hexin übernimmt. Der Beweis hierfür wurde jedoch nur indirekt durch einen Vergleich von  $S_{c2en}$  für zwei Katalysatoren gleicher Partikelgröße erbracht ( $d_{TEM} = 3.5$  nm,  $S_{c2en} = 80$  %), von denen einer zur Entfernung des PVP einer oxidativen Gasphasenbehandlung unterzogen wurde ( $d_{TEM} = 3.6$  nm,  $S_{c2en} = 67$  %, jeweils bei 90 % Umsatz) [138]. Die gleiche Studie zeigt außerdem, dass bei Verwendung von Katalysatoren auf Basis polymerstabilisierter Kolloide eine Kontrolle der Selektivität durch die Wahl des für die Hydrierung verwendeten Lösemittels erreicht werden kann. So sinkt  $S_{c2en}$  von 80 % (in *n*-Decan) auf 60 % (in *n*PrOH), wenn ein Lösemittel eingesetzt wird, welches das die Platinpartikel umgebende PVP unter Volumenzunahme quellen läßt (das gequollene Polymer stellt eine stärkere Diffusionsbarriere dar als das ungequollene) [138].

Abseits der Verwendung von Kolloiden erreicht das von Fischer *et al.* beschriebene Verfahren zur Herstellung eines bimetallischen, Aluminiumoxid-geträgerten Pd-Ag-Katalysators eine Verringerung der Eindringtiefe gegenüber herkömmlich imprägnierten Katalysatoren dadurch, dass die hydrophile Promotor- ( $\text{AgNO}_3$ ) und die hydrophobe Pd-Vorläuferverbindung ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) in einer Lösung aus wässrigem Aceton auf den Träger aufgesprüht wird [396].

### 2.3.2.6 Wasserstoffaktivierung

Abseits von den Überlegungen zu Struktursensitivität sowie Adsorptions-, elektronischen und Stofftransporteffekten sind Modelle entwickelt worden, wonach die Selektivität der Alkinhydrierung entscheidend durch die Freisetzung von in der  $\beta$ -Hydridphase des Palladiums zwischengelagertem reaktiven Wasserstoff beeinflusst wird. Bereits in den 1960er Jahren hat Bond die Ansicht geäußert, die selektive Hydrierung von Acetylen könne schwerlich allein auf die unterschiedlichen Adsorptionswärmen von Acetylen und Ethylen zurückzuführen sein, da ersteres auch bei sehr großem Überschuß präferentiell hydriert wird. Bei Untersuchung eines mehrere Tage mit Wasserstoff behandelten Pd-Katalysators wurde festgestellt, dass dieser

zwar Acetylen zu Ethylen, letzteres jedoch nicht zu Ethan umzusetzen vermag; demnach sollte allein das Vorliegen von ausschließlich aus der  $\beta$ -Hydridphase hervorgehendem Wasserstoff für die selektive Umsetzung von Alkinen zu Alkenen verantwortlich sein [397].

Wie in Abschnitt 2.2.2.1 dargelegt wurde, nimmt die Fähigkeit von Pd-Partikeln zur Ausbildung der  $\beta$ -Hydridphase mit fallendem Partikeldurchmesser ab. Nach Kiwi-Minsker *et al.* kann die beobachtete Unabhängigkeit der Alkenselektivität von der Partikelgröße dadurch erklärt werden, dass der mit fallender Partikelgröße verminderte Effekt des  $\beta$ -Hydrids durch eine sich in gleichem Zuge verstärkende Adsorptionswärme des Alkins kompensiert wird [364].

Demgegenüber sehen jüngste Arbeiten aus dem Kreis um R. Schlögl und H. Freund (neben dem aus der Selbsthydrierung des Substrats stammenden Wasserstoff) gerade im aus der  $\beta$ -Hydridphase stammenden *subsurface*-Wasserstoff die Ursache für eine unselektive Hydrierung von Alkinen. Bei der Umsetzung von 1-Pentin an Pd-Trägerkatalysatoren stellten sie fest, dass einzig der aus der Gasphase stammende Wasserstoff für die Bildung von 1-Penten verantwortlich ist und gleichzeitig die Freisetzung des unselektiven *subsurface*-Wasserstoffs durch Einlagerung einer oberflächennahen Pd-Carbidphase unterbunden werden kann [300] (Abb. 2.16; die Einlagerung vollzieht sich dabei mit einer Diffusionskonstante des Kohlenstoffs in Palladium von  $10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$  [398]). Eigentlich struktursensitiv ist nun die Bildung dieser Carbidphasen aus Kohlenstoffablagerungen, die sich CO-DRIFTS-Untersuchungen zufolge vermehrt an CUS bilden, während vornehmlich die (111)-Flächen freibleiben und damit - entgegen den in Abschnitt 2.3.2.2 dargelegten Überlegungen - am unselektivsten reagieren sollten [399]; ein Befund, der durch die bereits erwähnten Arbeiten von Anderson (Vergiftung von Pd-Flächen durch Pb im Lindlar-Katalysator) gedeckt wird [356]. Der Brückenschlag wird zumindest für kleine Palladiumpartikel damit geleistet, dass der in den meisten Hydrierungen herrschende Wasserstoffdruck zu gering ist, um die Entstehung der  $\beta$ -Hydridphase einzuleiten [400].

Wie neuere Untersuchungen zeigen, scheinen (ähnlich wie bei internen Alkinen) im Falle von Acetylen jedoch gerade die auf den Flächen von Pd-Partikeln lokalisierten ausgedehnten Pd-Ensembles die Bildung von Neben- und Folgehydrierungsprodukten zu begünstigen (s. Abschnitt 2.3.2.6); da Acetylen nur aus einer unsubstituierten Dreifachbindung besteht, kann nicht mehr mit dem von Maier postulierten Modell der durch den sterischen Anspruch des Substratmoleküls beeinflussten Selektivität argumentiert werden. Die bei Verwendung intermetallischer Phasen wie  $\text{Pd}_3\text{Ga}_7$  beobachtete Selektivitätssteigerung zu Ethylen wird nun damit begründet, dass die Hydrierung Acetylen  $\rightarrow$  Ethylen über an isolierte Pd-sites gebundene Vinyliden-Spezies verläuft, die Reaktion Ethylen  $\rightarrow$  Ethan jedoch an ausgedehnte Pd-Ensembles planar gebundene Intermediate erfordert [366, 401].

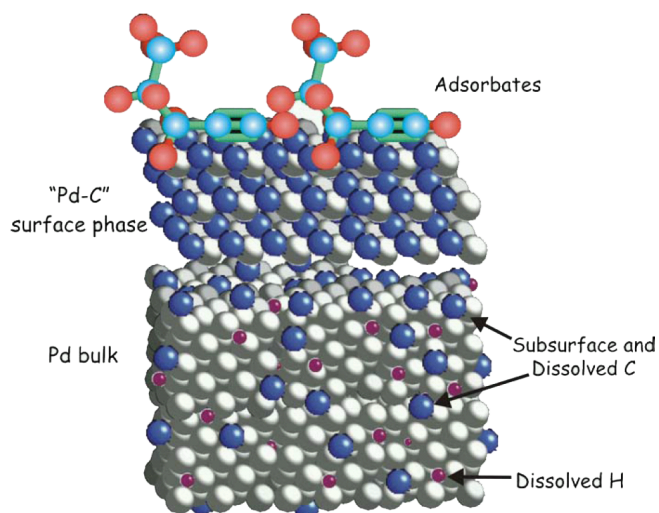


Abbildung 2.16: Von Teschner *et al.* postuliertes Modell einer Palladiumoberfläche, in der eine oberflächennahe Kohlenstoff-reiche Schicht die Freisetzung von reaktivem, unselektivem Wasserstoff aus der  $\beta$ -Hydridphase während der Hydrierung von 1-Pentin verhindert (aus [400]).

Neben der Reaktivität des Wasserstoffs sind seine Eigenschaften während der Alkinhydrierung in der Literatur auch aus dem mechanistisch-kinetischen Blickwinkel betrachtet worden. Nach Spencer *et al.* werden Alkine gegenüber den Alkenen bevorzugt durch Nucleophile angegriffen. Die Autoren konnten durch H/D-Austauschexperimente demonstrieren, dass Additive wie Chinolin und Promotoren wie Blei den hydridischen Charakter des Wasserstoffs in der ohnehin bereits polarisierten  $\text{Pd}^{\delta+}$ - $\text{H}^{\delta-}$ -Bindung verstärken können; mithin besteht die selektivitätssteigernde Wirkung elektronenreicher Additive und Promotoren darin, die *Reaktionsgeschwindigkeit* der Alkinhydrierung gegenüber jener der Alkenhydrierung zu erhöhen [402].

### 3 Aufgabenstellung

Thema der vorliegenden Arbeit ist die Aufklärung von Syntheseparameter-Wirkungs-Beziehungen heterogener, oxidischer Edelmetallkatalysatoren für den Einsatz in feinchemischen Hydrierreaktionen.

Zu Beginn wurde hierbei das Augenmerk auf die kontrollierte Bildung definierter, hochdisperser Palladium(hydr-)oxid-Partikel ( $\text{PdO}_x\text{H}_y$ ) sowie ihre Immobilisierung auf einem Trägermaterial gelegt.

Im Hinblick auf eine zeitliche und räumliche Trennung der Erzeugung dieser Partikel und ihrer Deposition auf unterschiedlichen Trägermaterialien potentiell nicht reproduzierbarer Oberflächeneigenschaften (insbes. diversen Aktivkohlen sowie einer repräsentativen Auswahl industriell angewandter Oxide wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ ) sollte zunächst die Möglichkeit untersucht werden,  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikel durch eine kolloidale Route synthetisieren und diese Kolloide vollständig und einfach auf einem Träger zu immobilisieren. Entsprechende Ansätze hierzu sind bislang bislang nur von metallischen Pd-Kolloiden bekannt [403]. Die Synthese sollte dabei so ausgestaltet werden, dass sie unter Verwendung kostengünstiger (chloridhaltiger) Metallvorläuferverbindungen und Kolloid-Stabilisatoren unter sicherheitstechnisch unbedenklichen Bedingungen und unter Anwendung einfacher, bereits in der Katalysatorproduktion etablierter Grundoperationen umzusetzen ist. Durch Anwendung komplementärer Charakterisierungsmethoden und einer Parameter-kontrollierten Verfolgung des Herstellungsverfahrens sollte dabei ein weitestmögliches Verständnis sowohl der während der Katalysatorsynthese ablaufenden physikochemischen Vorgänge als auch der Mikrostruktur des Katalysators ( $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ ) selbst erlangt werden.

Kernelement der kolloidalen Syntheseverfahrens sollte neben den bereits genannten Punkten die Verwendung eines Stabilisators sein, der sich neben Aspekten wie hoher Wasserlöslichkeit, guter Verfügbarkeit, geringer Toxizität und einem geringen Preis durch seine Fähigkeit auszeichnet, die Reaktivität der hergestellten Palladiumkatalysatoren so zu modifizieren, dass sie erfolgreich in der stereoselektiven Flüssigphasenhydrierung von 2-Hexin zu cis-2-Hexen eingesetzt werden können. Literaturbekannte Verfahren nutzen für diese Zwecke z.B. Polyethylenimin oder andere, Stickstoffeinheiten enthaltende, oft polymere or-

### 3 Aufgabenstellung

ganische Moleküle, die jedoch eine Synthese metallischer Kolloide in organischen Lösemit-  
teln [110, 369, 370, 376] teils bei mehrtägiger Reduktionszeit [351] erfordern. Nachteil der  
Polyethylenimin-stabilisierten Kolloide ist zudem, dass sie nur bei Anwendung in einem Lö-  
semittelgemisch eine gleichermaßen aktive und selektive Hydrierung von Alkinen gestatten  
[110]. Mit den  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren sollte die Basis geschaffen werden, mittelfristig einen  
*wissensbasierten* Zugang zu Alternativsystemen zum bislang für selektive Alkin-Hydrierungen  
eingesetzten Lindlar-Katalysator zu eröffnen, der neben hohen Herstellkosten vor allem durch  
eine geringe Reproduzierbarkeit seines Herstellungsverfahrens gekennzeichnet ist. Indem als  
Anwendungsreaktion die gezielte Bildung eines unter Hydrierbedingungen reaktiven Inter-  
mediats untersucht wird, müssen sich die synthetisierten Katalysatoren zudem durch eine  
möglichst geringfügige Stofftransportlimitierung ausweisen, was durch das bevorzugte De-  
sign von Katalysatoren mit schalenförmiger Verteilung des Edelmetalls über das Trägerkorn  
erreicht werden sollte.

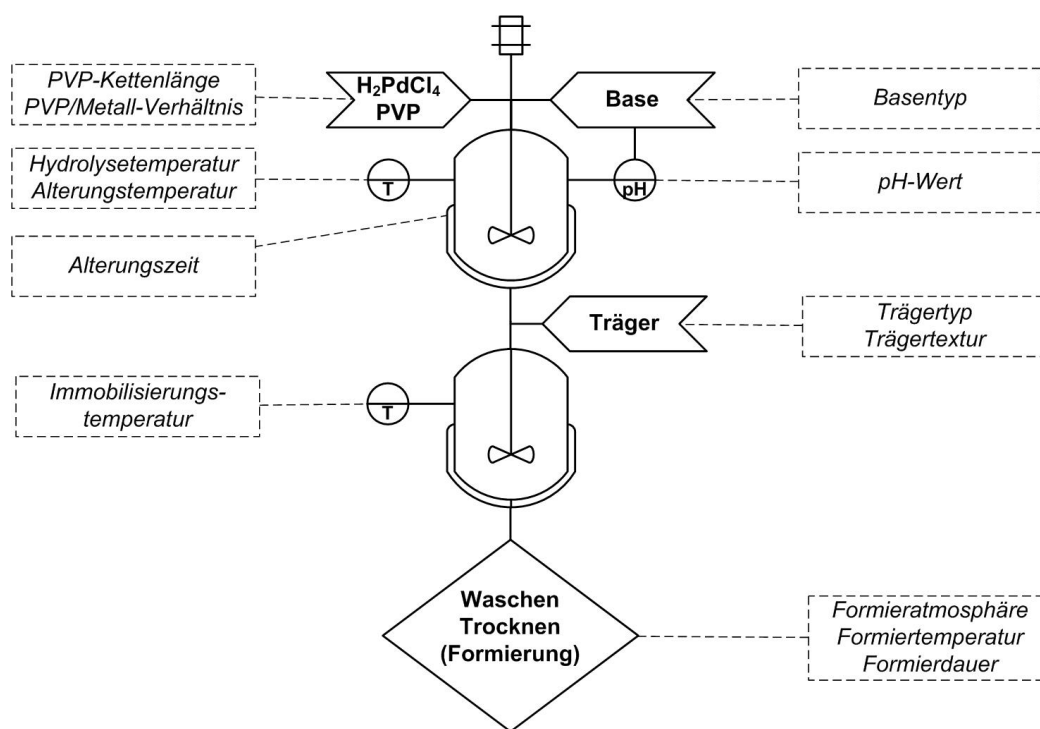


Abbildung 3.1: Schema der Präparation von  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren

Als dritter Teilaspekt der Untersuchung der  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren wurde gleichzeitig durch  
eine systematische Variation der Präparationsparameter versucht, ihre Bedeutung im Hinblick  
auf eine Beeinflussung der Mikrostruktur und der Aktivität in einer simplen Hydrierreaktion



### 3 Aufgabenstellung

(Hydrierung von Zimtsäure) abzuschätzen. Zu diesem Zweck sollten dafür sowohl die Parameter der Kolloidgenerierung (pH-Wert [ $pH_{Hydr}$ ], Base, Temperatur [ $T_{Hydr}$ ], PVP-Kettenlänge [ $M_{PVP}$ ], PVP/Metall-Verhältnis [ $N$ ], Kolloidalterungszeit [ $t_{Alt}$ ] und -temperatur [ $T_{Alt}$ ]) als auch jene der -immobilisierung (Trägereigenschaften, Temperatur [ $T_{Immo}$ ]) und Katalysatorformierung / Gasphasen-Nachbehandlung (Formieratmosphäre, -temperatur [ $T_{Form}$ ] und -dauer [ $t_{Form}$ ]) betrachtet werden (Abb. 3.1). Auf Basis der sich hierbei abzeichnenden Tendenzen sollte für ausgewählte Vertreter zusätzlich der gesamte Reaktionsverlauf der Hydrierung von 2-Hexin im Rührautoklaven untersucht werden. Sowohl bei der Aktivitätsabschätzung als auch bei der Untersuchung der Selektivhydrierung wurden das Verhalten von  $Pd_{Koll}$ -Katalysatoren mit jenem eines konventionellen, oxidischen ( $Pd_{Ref,Ox}$ ) und reduzierten Referenz-Pd-Katalysators ( $Pd_{Ref,Red}$ ) sowie eines Lindlar-Katalysators ( $Pd_{Lindlar}$ ) verglichen.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Geräte und Chemikalien

Lithium-, Natrium-, Kalium- und Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) wurden von Merck, Cäsiumhydroxid von Alfa-Aesar bezogen. Wenn nicht anders beschrieben, wurden sämtliche Edelmetall-Vorläuferverbindungen und Trägermaterialien sowie der als Referenz verwendete Lindlar-Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Lindlar}}$  (Typ CE 407 R/D) von Evonik-Degussa bereitgestellt. Charakterisierungsdaten der Träger sind in Tab. 5.3 auf Seite 106 zusammengefaßt. Die Reinigung der Glasgeräte erfolgte standardmäßig durch Behandlung mit Königswasser, anschließend mit Extran-Lösung im Ultraschallbad und schließlich in der Laborspülmaschine. Die Feuchtebestimmung von Trägermaterialien (bei 105 °C) und die Trocknung von Katalysatoren (bei 80°C; vor Einsatz in einer Testreaktion) erfolgte mithilfe eines IR-Feuchteanalysators vom Typ MA45 (Fa. Sartorius).

### 4.2 Präparationen

#### 4.2.1 Präparation der $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ - (Kolloid-) Katalysatoren

Die (PVP-gestützte) Präparation der heterogenen  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ - (Kolloid-) Katalysatoren erfolgte in einem zweistufigen Prozess durch kontrollierte Hydrolyse einer geeigneten Palladium-Vorläuferverbindung mit einer Base in wässrigem Medium i. Ggw. von Poly(vinylpyrrolidon) und nachfolgender Immobilisierung der resultierenden (Hydr-) Oxid-Kolloide auf Pulverträgern durch einfaches Erhitzen. Die in der nachfolgenden allgemeinen Arbeitsvorschrift wiedergegebenen Präparationsparameter sind in Tab. 4.1 aufgelistet. In der **Nomenklatur** der Katalysatoren wird der Appendix "Basis" jeweils durch den Parameter ersetzt, der gegenüber der für den Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis angewandten Rezeptur verändert wurde. Zur Kennzeichnung von nicht-immobilisierten Kolloiden wird der Bezeichnung  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$  ein Sternchen angefügt (z.B.  $\text{Pd}_{\text{Koll}}^*$ -Basis )

## 4 Experimenteller Teil

Für die **Kolloid-Bildung** wurden in einem 500 mL-Vierhalskolben (ausgestattet mit Kühler, Thermometer und pH-Elektrode) 2.5 g einer wässrigen Tetrachloropalladiumsäure-Lösung (25 Ma.% Pd, entspricht 4.7 mmol Pd) in 150 mL VE-Wasser gelöst. Nach Zugabe von  $N$  Äquivalenten Poly(vinylpyrrolidon) (PVP) der Molmasse  $M_{PVP}$ , gelöst in 50 mL VE-Wasser, wurde die Mischung unter Rühren auf 0-2°C abgekühlt. Nachfolgend wurde mit Hilfe einer prozessor-gestützten Motorburette (Titrino, Fa. Metrohm) der pH-Wert der Mischung durch Zugabe einer verdünnten Base (jeweils 1-molare Lösungen von TMAOH, LiOH, NaOH, KOH bzw. CsOH) auf einen Wert von  $pH_{Hydr}$  eingestellt, wobei sich die Farbe der Lösung von orangebraun zu dunkelbraun wandelte (Basen-Zugaberate = 10 mL / min bei  $pH < pH_{Hydr}-1$  bzw. 10  $\mu$ L/min ab  $pH_{Hydr}-1$ ). Nach Alterung des Kolloids für  $t_{alt}$  Minuten bei einer Temperatur von  $T_{Alt}$ °C konnte das fertige Kolloid im zweiten Schritt immobilisiert werden.

Für die **Kolloid-Immobilisierung** wurden 9.5 g (als Trockenmasse berechnet) des entsprechenden nicht vorgetrockneten Trägermaterials unter Ultraschall-Einwirkung in 100 mL VE-Wasser suspendiert, auf die Alterungstemperatur  $T_{Alt}$ °C des entsprechenden Kolloids temperiert und schließlich unter Rühren zu diesem hinzugefügt. Innerhalb von 30 min wurde die Suspension auf eine Temperatur von  $T_{Immo}$ °C erwärmt; nach weiteren 30 min Rühren wurde der fertige Katalysator über einen 11 cm - Weißbandfilter abgesaugt, mit 2 x 50 mL VE-Wasser gewaschen und zuletzt 12 h bei RT i. Vak. (0.5 mbar) getrocknet.

### 4.2.2 Optionale Nachbehandlung der Pd-Katalysatoren

Eine optionale Aktivierung der Katalysatoren durch thermische Gasphasenbehandlung in oxidierender bzw. reduzierender Atmosphäre erfolgte in einem 5-fach Revolverofen. Hierfür wurden je 3 g der o.g. Katalysatoren in ein Quarzrohr (mit Fritte) eingebracht und von Stickstoff-verdünntem Sauerstoff (2.25 Vol.% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; *Oxidative Formierung* [OF]) bzw. Stickstoff-verdünntem Wasserstoff (5 Vol.% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; *Reduktive Formierung* [RF]) durchströmt. Dabei wurde der Ofen innerhalb von 1 h auf eine Temperatur von  $T_{Form}$ °C (150, 300, 400, 500 °C) aufgeheizt und diese Temperatur für  $t_{Form}$  h (1, 3, 6, 12 h) beibehalten (Nomenklatur: OF $T_{Form}/t_{Form}$  bzw. RF $T_{Form}/t_{Form}$ ). Während der Behandlung wurde durch eine Taumbewegung des Ofens eine kontinuierliche Durchmischung des Schüttguts sichergestellt.

## 4 Experimenteller Teil

Tabelle 4.1: Variablen der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Präparation heterogener Pd<sub>Koll</sub>-Katalysatoren. Angaben zu den verwendeten Trägern finden sich in Tab. 5.3 auf Seite 106.

Eintrag	Katalysator- Bezeichnung	<i>N</i> [mol/mol]	<i>M</i> <sub>PVP</sub> [kg/mol]	<i>pH</i> <sub>Hydr</sub>	Base	<i>T</i> <sub>Alt</sub> [°C]	<i>t</i> <sub>alt</sub> [min]	<i>T</i> <sub>immo</sub> [°C]	Träger
1	Pd <sub>Koll</sub> -0PVP	0	10	7	TMAOH	0	5	50	Kohle A
2	Pd <sub>Koll</sub> -0.75PVP	0.75	10	7	TMAOH	0	5	50	Kohle A
3	Pd <sub>Koll</sub> -3PVP	3	10	7	TMAOH	0	5	50	Kohle A
4	Pd <sub>Koll</sub> -PVP1300	1.5	1300	7	TMAOH	0	5	50	Kohle A
5	Pd <sub>Koll</sub> -PVP55	1.5	55	7	TMAOH	0	5	50	Kohle A
6	Pd <sub>Koll</sub> -PVP29	1.5	29	7	TMAOH	0	5	50	Kohle A
7	Pd <sub>Koll</sub> -pH8	1.5	10	8	TMAOH	0	5	50	Kohle A
8	Pd <sub>Koll</sub> -Basis	1.5	10	7	TMAOH	0	5	50	Kohle A
9	Pd <sub>Koll</sub> -pH6	1.5	10	6	TMAOH	0	5	50	Kohle A
10	Pd <sub>Koll</sub> -LiOH	1.5	10	7	LiOH	0	5	50	Kohle A
11	Pd <sub>Koll</sub> -NaOH	1.5	10	7	NaOH	0	5	50	Kohle A
12	Pd <sub>Koll</sub> -KOH	1.5	10	7	KOH	0	5	50	Kohle A
13	Pd <sub>Koll</sub> -CsOH	1.5	10	7	CsOH	0	5	50	Kohle A
14	Pd <sub>Koll</sub> -Alt30/60	1.5	10	7	TMAOH	30	60	50	Kohle A
15	Pd <sub>Koll</sub> -Alt40/60	1.5	10	7	TMAOH	40	60	50	Kohle A
16	Pd <sub>Koll</sub> -Alt50/60	1.5	10	7	TMAOH	50	60	50	Kohle A
17	Pd <sub>Koll</sub> -Alt0/150	1.5	10	7	TMAOH	0	150	50	Kohle A
18	Pd <sub>Koll</sub> -Immo70	1.5	10	9	TMAOH	0	5	70	Kohle A
19	Pd <sub>Koll</sub> -Immo50	1.5	10	9	TMAOH	0	5	50	Kohle A
20	Pd <sub>Koll</sub> -Immo30	1.5	10	9	TMAOH	0	5	30	Kohle A
21	Pd <sub>Koll</sub> -KohleB	1.5	10	7	TMAOH	0	5	50	Kohle B
22	Pd <sub>Koll</sub> -KohleC	1.5	10	7	TMAOH	0	5	50	Kohle C
23	Pd <sub>Koll</sub> -KohleD	1.5	10	7	TMAOH	0	5	50	Kohle D
24	Pd <sub>Koll</sub> -KohleE	1.5	10	7	TMAOH	0	5	50	Kohle E
25	Pd <sub>Koll</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	10	7	TMAOH	0	5	50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
26	Pd <sub>Koll</sub> -SiO <sub>2</sub>	1.5	10	7	TMAOH	0	5	50	SiO <sub>2</sub>
27	Pd <sub>Koll</sub> -TiO <sub>2</sub>	1.5	10	7	TMAOH	0	5	50	TiO <sub>2</sub>
28	Pd <sub>Koll</sub> -CaCO <sub>3</sub>	1.5	10	7	TMAOH	0	5	50	CaCO <sub>3</sub>
29	Pd <sub>Koll</sub> -Optimiert	0.75	10	8	TMAOH	0	150	50	Kohle A

### 4.2.3 Palladium-Referenz-Katalysatoren

In Anlehnung an eine Arbeit von Albers [404] wurden für die Herstellung eines **reduzierten Palladium-Referenz-Katalysators** Pd<sub>Ref,Red</sub> mit 5 Ma.% Metallgehalt 9.5 g des Trägers Kohle A (zuvor bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet) in 50 mL VE-Wasser aufgeschlämmt und der pH-Wert der Suspension durch Zugabe von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf einen Wert von 10 eingestellt. Anschließend wurden 2.5 g einer wässrigen Tetrachloropalladiumsäure-Lösung

(enthaltend 0.5 g Pd) mit Wasser verdünnt, nach Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter Rühren zur Trägersuspension zudosiert und die resultierende Mischung nach Erwärmen auf 80°C durch Zugabe eines Überschusses wässriger Formaldehyd-Lösung reduziert. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser wurde der Katalysator zur Vermeidung einer vorzeitigen Deaktivierung lediglich für 30 min auf der Nutsche trockengesaugt und erst kurz vor der entsprechenden katalytischen Anwendung bei erhöhter Temperatur getrocknet.

Für die Herstellung eines **nicht-reduzierten Palladium-Referenz-Katalysators  $\text{Pd}_{\text{Ref},\text{Ox}}$**  mit 5 Ma.% Metallgehalt [404] wurden 9.5 g des Trägers Kohle A (zuvor bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet) in 50 mL VE-Wasser aufgeschlämmt und der pH-Wert der Suspension durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf einen Wert von 10 eingestellt. Anschließend wurden 2.5 g einer wässrigen Tetrachloropalladiumsäure-Lösung (enthaltend 0.5 g Pd) mit Wasser verdünnt und diese Lösung unter Rühren zur Trägersuspension zudosiert. Nach kurzzeitigem Erwärmen auf 80°C wurde der Katalysator abgesaugt, gewaschen und wie oben beschrieben auf der Nutsche trockengesaugt.

### 4.3 Charakterisierungsverfahren

#### 4.3.1 Böhm-Titration

Die Bestimmung der Oberflächenfunktionalitäten der verwendeten Kohleträger erfolgte auf Basis der von Böhm entwickelten Titration mit Säuren [67] bzw. Basen unterschiedlicher Stärke [405]. Zur Durchführung wurden je  $4 \times 1$  g Kohleträger der Feuchte  $w_{\text{H}_2\text{O}}$  mit je 30 mL 0.1-molarer Natriumhydrogencarbonatlösung (Versuchsreihe A), 0.05-molarer Natriumcarbonatlösung (Versuchsreihe B), 0.1-molarer Natronlauge (Versuchsreihe C) bzw. 0.1-molarer Salzsäure (Versuchsreihe D) versetzt und 4 Tage bei Zimmertemperatur in einem verschlossenen Falcon-Tube geschüttelt. Nach Absetzen der Kohle wurde die überstehende Lösung durch einen PVDF-Spritzenfilter filtriert, 20 mL des Filtrats abgemessen und im Falle der basischen Lösungen (Versuchsreihen A, B und C) direkt mit 0.1 mol/L Salzsäure titriert. Bei Versuchsreihe D (saure Lösung) wurden die abgemessenen Filtrate zunächst mit 40 mL (bei Kohle A, B und E) bzw. 25 mL 0.1 N NaOH versetzt und anschließend die freie Base zurücktitriert. Aus der Differenz zwischen verbrauchter Säure für die Titration von 20 mL einer reinen Natronlauge  $V_{\text{NaOH},\text{Blind}}$  und 20 mL des entsprechenden Filtrats  $V_{\text{NaOH}}$  ergab sich die Oberflächendichte von Phenol- ( $n_P$ ), Lacton- ( $n_L$ ) und Carbonsäuregruppen ( $n_C$ ) der Kohleoberflächen in Versuchsreihe C nach Gleichung 4.1. Der Verbrauch an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Versuchsreihe B ergab analog  $n_{L+C}$  und der Verbrauch an  $\text{NaHCO}_3$  in Versuchsreihe A den

Wert  $n_C$ . Aus dem Verbrauch rücktitrierter Base im Falle von Versuchsreihe D konnte analog die Oberflächendichte  $n_B$  basischer Funktionalitäten berechnet werden.

$$n_{P+L+C} = \frac{3}{2} \cdot \frac{V_{NaOH, Blind} - V_{NaOH}}{1g \cdot (1 - w_{H_2O})} \quad (4.1)$$

### 4.3.2 Korngrößenbestimmung

Histogramme und kumulierte Häufigkeiten der Partikelgröße wurden durch Messung nach dem Prinzip der Fraunhofer-Beugung an einem Laserbeugungs-Granulometer Typ CILAS 920 (Naßdispergierung) bei einer Wellenlänge von 830 nm (3 mW Leistung, Strahldurchmesser 20 mm) in einem Messbereich von 0.3 bis 400  $\mu$ m erhalten (Messzeit 30 s, Si-Detektor). Zur Verbesserung der Dispergierfähigkeit wurden die Pulverproben (100 mg) vor jeder Messung (Doppelbestimmung) für 60 s in einer verdünnten Natriumdiphosphatlösung (50 g/L) mit Ultraschall vorbehandelt.

### 4.3.3 Beladungsmessungen

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsbeladungen im System Kohle-PVP wurden  $m_{Kohle} = 7.0$  g Kohle A (als Trockenmasse berechnet) in  $V_{Lösung} = 150$  mL Lösung einer definierten Konzentration  $c_0$  (5, 10, 15, 20 und 25 mg/mL) an PVP einer definierten Molmasse  $M_{PVP}$  (10, 29 und 1300 kg/mol) suspendiert und bei definierten Temperaturen (Wasserbad) 100 min lang gerührt. Proben wurden jeweils nach 0, 5, 20, 60 und 100 min entnommen und die PVP-Endkonzentration  $c_E$  nach Filtration durch einen PTFE-Spritzenfilter (Porenweite 0.45  $\mu$ m, Fa. Macherey-Nagel) und Verdünnung mit Wasser im Verhältnis 1 : 10 mittels HPLC ermittelt (s. Abschnitt 7.2.1 auf Seite 166 und Tab. 7.1, 7.2 und 7.3). Die Beladung  $B$  der Kohle wurde gemäß  $B = (c_0 - c_E) \cdot \frac{V_{Lösung}}{m_{Kohle}}$  berechnet.

### 4.3.4 Bestimmung des *points of zero charge* (PZC)

Zur Bestimmung jenes pH-Werts einer Suspension, an dem ein suspendierter Pulverträger elektrische Oberflächenneutralität aufweist (*point of zero charge*, PZC), wurden je 50 mL mehrerer verschieden verdünnter Natronlauge- bzw. Salzsäurelösungen vorgelegt; die Lösungen sollten einen pH-Bereich von ca. 1-13 abdecken. Unter Aufzeichnung des pH-Werts mithilfe des Titrino-Systems (Fa. Metrohm) wurden der Lösung bei Raumtemperatur 20 g des zu untersuchenden Trägers zugesetzt und bis zur pH-Konstanz gerührt (bis zu 1.5 h).

Aus der graphischen Auftragung der End-pH-Werte gegen die jeweiligen Start-pH-Werte ergab sich der PZC als Ordinate des Sattelpunkts im Bereich der geringsten Änderung der End-pH-Werte (s. auch Abb. 5.6 b). Eine tabellarische Aufstellung der für die betrachteten Trägermaterialien ermittelten PZCs findet sich in Tab. 5.3 auf Seite 106.

#### 4.3.5 Photonenkorrelationsspektroskopie und Laser-Doppler-Anemometrie

Für die Untersuchung des Verlaufs von Zetapotential  $\zeta$  und hydrodynamischem Radius  $r_{Hydr}$  bzw. Durchmesser  $d_{Hydr} = 2 \cdot r_{Hydr}$  der Kolloidpartikel während des Neutralisationsvorgangs wurden 0.25 g einer wässrigen Tetrachloropalladiumsäure-Lösung (25 Ma.% Pd, entspricht 4.7 mmol Pd) in 15 mL VE-Wasser gelöst und mit einer Lösung von 78.5 mg Poly(vinylpyrrolidon) ( $M_{PVP} = 10 \text{ kg/mol}$ ) in 5 mL VE-Wasser versetzt ( $\triangleq 1/10$  eines präparativen Ansatzes). Je 10 mL der Mischung (pH-Wert: 1.8) wurden in einem Autotitrator vom Typ MPT-2 (Fa. Malvern) durch kontinuierliche Zugabe einer 1-molaren TMAOH-Lösung auf einen pH-Wert von 11.7 eingestellt (Doppelbestimmung). Während des Neutralisationsvorgangs wurde die Titrationslösung über eine Schlauchpumpe kontinuierlich durch die elektrophoretische Messzelle eines kombinierten Laserdiffraktometers / -anemometers vom Typ Zetasizer Nano ZS (Fa. Malvern, 4 mW He-Ne-Laser [ $\lambda = 633 \text{ nm}$ ] mit Fotodioden-Detektor) gepumpt. Während den Messungen wurde das Umpumpen unterbrochen (statische Bedingungen).

Zur Bestimmung des **hydrodynamischen Radius'** (s. Abb. 5.3 auf Seite 96) mittels Photonenkorrelationsspektroskopie [406] wurde der zeitliche Verlauf der Intensität  $I(t)$  von an der Probe gestreutem Licht über eine Gesamtzeit  $t_M$  gemessen. Nach einer Verzögerungszeit  $\tau$  (mit  $\tau = n \cdot \Delta t$ ,  $t_M = N \cdot \Delta t$  und  $0 \leq n \leq N$ ) verändert sich die erhaltene Intensität durch Veränderung der Position, Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit der streuenden Partikel durch die Brownsche Bewegung; der Mittelwert des Produkts der beiden Intensitäten wird als die Autokorrelationsfunktion bezeichnet (Gleichung 4.2)

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \lim_{t_M \rightarrow \infty} \frac{1}{t_M} \int_{t=0}^{t_M} I(t) \cdot I(t + \tau) dt \quad (4.2)$$

Nach Division durch das mittlere Intensitätsquadrat ergibt sich die normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion  $g_2(\tau)$ , die über eine den Diffusionskoeffizienten  $D$  enthaltende Exponentialfunktion ausgedrückt werden kann (Gleichung 4.3)

$$\frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = g_2(\tau) = 1 + e^{-A} \quad \text{mit} \quad A \sim D \quad (4.3)$$

## 4 Experimenteller Teil

Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung 4.4 kann aus dem Diffusionskoeffizienten  $D$ , der Boltzmann-Konstante  $k_B$ , der Temperatur  $T$  und der Lösemittelviskosität  $\eta$  schließlich der hydrodynamische Radius  $r_{Hydr}$  erhalten werden.

$$r_{Hydr} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (4.4)$$

Bei der Bestimmung des **Zetapotentials** (s. Abb. 5.3 auf Seite 96) mittels Laser-Doppler-Anemometrie [406] wird der Laserstrahl geteilt und die Teilstrahlen anschließend über eine Linse im Winkel  $\alpha$  im Probenraum gekreuzt. Im Schnittpunkt der beiden Strahlen entsteht dabei ein Interferenzmuster mit einem Streifenabstand  $d$  (Gleichung 4.5)

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (4.5)$$

Ein dieses Kreuzungsgebiet mit der Geschwindigkeit  $v$  durchwanderndes Teilchen erzeugt an einem parallel zur Bewegungsrichtung angebrachten Detektor Streulicht einer mit der Frequenz  $f$  oszillierender Intensität. Dabei ist die Geschwindigkeit der durch das angelegte elektrische Feld hervorgerufenen Bewegung proportional zur Feldstärke  $E$  und zur elektrophoretischen Mobilität  $U_E$  des Teilchens (Gleichung 4.6)

$$v = f \cdot d = E \cdot U_E \quad (4.6)$$

Unter Ausnutzung der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung kann aus der elektrophoretischen Mobilität  $U_E$  sowie der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon$  bzw. der Viskosität  $\eta$  des Lösemittels schließlich das Zetapotential erhalten werden (Gleichung 4.7).

$$\zeta = \frac{4\pi \cdot U_E \cdot \eta}{\varepsilon} \quad (4.7)$$

### 4.3.6 UV-VIS-Spektroskopie

UV-VIS-Spektren von  $Pd_{Koll}^*$ -Kolloiden im Wellenlängenbereich von 190 bis 1100 nm wurden an einem Hewlett-Packard Fourier-Transform-Photometer mit Photodioden-Array-Detektor (Typ HP 8453, verbunden mit Chemstation-Software) aufgenommen. Die Schichtdicke der verwendeten Quarz-Küvetten betrug 1 mm. Wenn nicht anders angegeben, betrug die Meßzeit der üblicherweise im Verhältnis 1:10 mit VE-Wasser verdünnten Proben 0.5 s.



### 4.3.7 IR-Spektroskopie

Wenn nicht anders angegeben, wurden die Transmissions-Infrarot-Spektren an einem Spektrometer des Typs Spectrum 1000 (Fa. Perkin-Elmer) im Wellenzahlenbereich von 4000 bis  $450\text{ cm}^{-1}$  (Abtastrate  $1\text{ cm}^{-1}$ ) mittels Fourier-Transform-Technik aufgenommen (6 Scans pro Spektrum, bidirektional). Die Signalaufnahme erfolgte mit einem LiTaO<sub>3</sub>-Detektor. Zur Probenvorbereitung wurden etwa 20 mg der entsprechenden Substanz im Achatmörser verrieben und mit KBr zu einer Tablette verpresst. Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit der Software SPECTRUM (Version 3.02, Perkin-Elmer); sowohl Basislinienkorrektur als auch Peak-Identifikation wurden manuell durchgeführt.

### 4.3.8 N<sub>2</sub>-Physisorption

Die Stickstoff-Adsorptions-Desorptions-Isothermen (77.4 K) wurden an einer Quantachrom Autosorb 3B aufgenommen. Pro Messung wurden ca. 100 mg Substanz verwendet und vor Datenaufnahme bei 150 °C i. Vak. 20 h ausgeheizt. Die Auswertung der dabei erhaltenen Adsorptionsisothermen und -hysteresekurven erfolgte mit Hilfe der BET-Gleichung 4.8 (aufgestellt von Brunauer, Emmet, Teller), die den Druck  $p$ , den Sättigungsdruck  $p_0$ , die adsorbierte N<sub>2</sub>-Stoffmenge  $n_{N_2,ads}$  und die zur Ausbildung einer Monolage notwendige N<sub>2</sub>-Stoffmenge  $n_{N_2,adsm}$  über die BET-Konstante  $C$  miteinander in Beziehung setzt:

$$\frac{p}{n_{N_2,ads} \cdot (p - p_0)} = \frac{1}{n_{N_2,adsm} \cdot C} + \frac{C - 1}{n_{N_2,adsm} \cdot C \cdot p \cdot p_0} \quad (4.8)$$

Die spezifische Oberfläche  $S_{BET}$  wurde unter Annahme eines Flächenanspruchs  $a_{N_2}$  von  $0.162\text{ nm}^2$  pro Stickstoffmolekül bei 77 K nach der BET-Methode in einem relativen Druckbereich von etwa  $p/p_0 = 0.05-0.2$  abgeleitet (Gleichung 4.9):

$$S_{BET} = a_{N_2} \cdot n_{N_2,adsm} \quad (4.9)$$

Werte für Porencharakteristika wurden über die BJH-Methode (nach Barrett, Joyner und Halenda) erhalten. Gleichung 4.10 (sog. Kelvin-Gleichung) stellt eine Beziehung zwischen dem Radius  $r_{MP}$  des Porenmeniskus, der Oberflächenspannung  $\sigma_{N_2}$  des Adsorbats, dem Stickstoff-Molvolumen  $V_{m,N_2}$  und dem relativen Druck  $p/p_0$  dar. Aus dem Porenmeniskus ist unter Berücksichtigung des Korrekturterms für die BET-Mehrschichtenadsorption  $t_{MS}$  der Porendurchmesser  $d_{Pore}$  (Gleichung 4.11) zugänglich; der Korrekturterm repräsentiert die (druckabhängige) Dicke der Adsorptionsschicht auf der Porenwand (Gleichung 4.12).

#### 4 Experimenteller Teil

$$r_{PM} = \frac{2 \cdot \sigma_{N_2} \cdot V_{m,N_2}}{RT \ln \frac{p_0}{p}} \quad (4.10)$$

$$d_{Pore} = 2 \cdot (r_{PM} + t_{MS}) \quad (4.11)$$

$$t_{MS} = 0.354 \cdot 10^{-9} m \cdot \sqrt[3]{\frac{-5}{\ln \left( \frac{p}{p_0} \right)}} \quad (4.12)$$

##### 4.3.9 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Messungen erfolgten an einer  $Mg_{K\alpha}$ -Strahlungsquelle mit einer Leistung von 150 W. Der Elektronenenergie-Analysator (Leybold EA200) wurde bei einer pass-energy von 72 eV im fixed-analyzer-transmission-Modus betrieben. Vor und nach jeder Messung wurde die Energieskala des Spektrometers mithilfe des Au  $4f_{7/2}$ -Signals des Standards SCAA83 des National Physics Laboratory (NPL, Teddington, UK) auf eine Energie von 84.0 eV kalibriert [407]. Eine mögliche elektrostatische Aufladung des Probenmaterials wurde durch Bestrahlung mit niederenergetischen Elektronen aus einer in der Nähe des Probenhalters betriebenen kontrollierten Glühemissions-Quelle kompensiert. Zur Vermeidung eines Wärmetransfers zum Probenmaterial wurde die abgeschirmte Strahlungsquelle zusätzlich thermisch isoliert. Um die aus homogener oder inhomogener elektrostatischer Aufladung resultierenden Artefakte wie Linienverbreiterung und -verzerrung auszuschließen, wurden Kontrollexperimente mit separater Änderung des elektrostatischen Potentials an der Eintrittsblende des Elektronenenergie-Analysators durchgeführt. Zur Auswertung des in den Messungen gewonnenen Datenmaterials (einschließlich Entfernung von Röntgen-Satelliten, Hintergrund-Korrektur nach Shirley und Korrektur mittels relativer Sensitivitäts-Faktoren) wurde ein DS100 Datensatz herangezogen.

##### 4.3.10 Temperaturprogrammierte Verfahren mit gekoppelter Massenspektrometrie (TPD/TPR-MS)

Die Charakterisierung von Katalysatoren und Trägern durch temperaturprogrammierte Desorption (TPD) bzw. Reduktion (TPR) wurde an einem katalytischen Mikroreaktor vom Typ AMI-100 (Fa. Altamira Instruments, Pittsburgh) mit angeschlossenem Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ D200MP (Fa. Ametek, Inc., Pittsburgh) durchgeführt. Für eine Messung wurden 200 mg des bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz vorgetrockneten Probenmaterials

in ein U-förmiges Quarzröhrchen eingebracht und mit Quarzwolle fixiert. Unter einem kontinuierlichen Gasstrom von Argon (5.0, 25 mL/min, Air Liquide; TPD-Experiment) bzw. 10 Vol.% Wasserstoff/Argon (5.0, 25 mL/min, Air Liquide; TPR-Experiment) wurde die Probe während der Messung mit einer Rampe von 5 K / min von 30°C auf 900°C aufgeheizt und die End-Temperatur für weitere 2 h aufrechterhalten. Über eine auf 120°C temperierte GC-Kapillare und Transferleitung wurde ein Teil des Auslass-Gasstroms in das mittels einer Turbopumpe vom Typ Dri-2 Turbo60 (Fa. HOVAC Vacuum System) hochevakuierte Massenspektrometer überführt. Die Aufnahme von Massenspektren bei einer Ionisierungsenergie von 70eV erfolgte in kontinuierlichem Modus mit einer Verweilzeit von 60 ms. Für die Kalibrierung des Spektrometers ( $m/e = 2$ ) wurde ultragrade Wasserstoff (Fa. Air Liquide) verwendet.

##### **4.3.11 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Feinbereichsbeugung (SAED)**

HR-TEM-Untersuchungen wurden an einem Mikroskop vom Typ JEM-3010 (Fa. JEOL Ltd., Tokio) bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV durchgeführt; als Elektronenquelle wurde eine fremdbeheizte Lanthanhexaborid-Kathode verwendet. Für die Probenvorbereitung wurde typischerweise eine Spatelspitze des betreffenden Materials (Pulverträger / -katalysator) fein pulverisiert (vorzugsweise in einem Achat-Mörser) und eine daraus nach Zugabe von Methanol (p.A.) resultierende Mischung ca. 5 min in einem Ultraschallbad vom Typ Sonorex TK30 aufgeschlämmt (Fa. Bandelin, Berlin; Leistung 36/144 W; Frequenz 50 KHz). Von der fertigen Suspension wurde jeweils ein Tropfen auf ein mit kontinuierlichem oder porösem (Lacey-) Kohlefilm bedampftes Kupfernetzchen (Durchmesser 3.2 nm, Fa. Plano GmbH, Wetzlar) aufgebracht und das Lösemittel bei Zimmertemperatur abgedampft; zur Erzeugung einer ausreichenden Beladung wurde dieser Vorgang evtl. mehrmals wiederholt. Die Aufnahme von Diffraktogrammen erfolgte auf einem feinkörnigem, blauempfindlichen Photofilm (Kodak electron SO-163) mittels manueller eingestellter Belichtungszeiten. Hellfeld-Bilder wurden mit 20-facher Nachvergrößerung über ein Gatan Image Filter (GIF)-System aufgenommen und mithilfe des Digital Micrograph Software-Pakets (Version 3.3.1, Gatan Inc., Pleasanton) nachbearbeitet. Die Auswertung der Hellfeld-Bilder erfolgte mit der Software Lince 2.4.2 beta (MatSciSoft, TU Darmstadt, FB Materialwissenschaften, FG Nichtmetallisch-Anorganische-Werkstoffe).

### 4.3.12 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Aufnahme von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen erfolgte an einem mit einer Kupfer-Anode ( $\lambda_{K\alpha} = 154.18 \text{ pm}$ ) ausgestatteten theta-theta Pulver-Diffraktometer des Typs X Pert Pro (Panalytical, Almelo) bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einer Stromstärke von 40 mA. Die Proben wurden in einem Winkelbereich von  $4-74^\circ$  mit Schrittweiten von  $0.017^\circ$  (Meßzeit je 80 s) unter Anwendung eines X Celerator-Detektors vermessen.

### 4.3.13 Metallgehaltsbestimmung mittels Atomemissionsspektroskopie (AES)

Für eine Bestimmung des Metallgehalts der präparierten Katalysatoren wurden 0.5 g (trocken) des betreffenden Materials mit einer Mischung aus 20 mL Salpetersäure (30 Ma.%) und 50 mL Salzsäure (37 Ma.%) bis zum Ende der Gasentwicklung auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Filtration wurde der verbliebene Rückstand mit 2.5 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  aufgeschmolzen und anschließend in einer Mischung aus 100 mL VE-Wasser und 30 mL Salzsäure (37 Ma.%) aufgenommen. Nach Vereinigen der Lösungen erfolgt die Metallgehaltsbestimmung in einem Optima 4300 DV ICP-OES Spektrometer (Perkin Elmer, Waltham); die Ionisierung wurde über ein induktiv gekoppeltes Plasma realisiert.

### 4.3.14 Ermittlung der Standard-Niederdruck-Hydrieraktivität

Der Standard-Niederdruck-Test nach Bönemann [408] umfaßte die Flüssigphasen-Hydrierung von Zimtsäure bei konstantem Wasserstoffdruck von 1063 mbar; das in einer definierten Zeitspanne von 5 min aufgenommene  $\text{H}_2$ -Volumen gab die Aktivität des untersuchten Katalysators wieder (in  $\text{ml}(\text{H}_2)/\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{min}$ ). Zur Durchführung wurde in einem auf  $25^\circ\text{C}$  temperierten Doppelmantel-Glasreaktor mit Begasungsrührer 33.7 mmol (5.0 g) Zimtsäure, gelöst in 40 mL Ethanol, unter  $\text{H}_2$  vorgelegt, der in weiteren 80 mL Ethanol suspendierte Katalysator (0.2 g) zugegeben und die Messung nach Einschalten des Rührers (2000 rpm) und Ablauf einer definierten Induktionsphase von 3 min gestartet. Aufgrund von Reproduktionstests wurde für die Meßergebnisse ein Fehler von  $\pm 5 \%$  veranschlagt.

## 4.4 Hydrierung von 2-Hexin

Für die Aufnahme von Konzentrations-Zeit-Profilen bei Anwendung ausgewählter Katalysatoren wurde in einen Doppelmantel-Glasreaktor mit Gaszuleitung, Septum, Druckausgleich

#### 4 Experimenteller Teil

(Waschflasche [Abb. 4.1]) und Gaseintragsrührer eine Mischung aus 10 mL / 0.09 mol 2-Hexin (98 %,  $d = 0.73 \text{ g/mL}$ ,  $M = 82,14 \text{ g/mol}$ , ABCR; wie erhalten eingesetzt) in 90 mL n-Heptan (Merck) unter Wasserstoff vorgelegt und auf  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  temperiert. Nach Zusatz von 200 mg Katalysator (zuvor bei  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet) und Entnahme der Start-Probe ( $t = 0 \text{ min}$ ) aus der Reaktionsmischung (via 5 mL-Spritze + Spritzenfilter) wird der Reaktor verschlossen, mittels Massflow- und Druckcontroller ein Druck von 1100 mbar  $\text{H}_2$  eingestellt (bei max. Durchflußrate von 400 mL/min) und die Reaktion durch Einschalten des Begasungsrührers gestartet. Die in geeigneten Zeitabständen entnommenen Proben wurden (wie die Start-Probe) nach Filtration zuerst im Verhältnis 150 : 850, dann im Verhältnis 4 : 6 mit n-Octan ( $\geq 99.0 \%$ ) verdünnt und via offline-GC (Typ 3084 [Fa. Hewlett-Packard] mit KCl-vergifteter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -PLOT-Säule [ $L = 50 \text{ m}$ ,  $d_i = 320 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $d_F = 5 \text{ }\mu\text{m}$ ; Fa. Chrompak], s. auch Abschnitt 7.2.6) analysiert. Pro Katalysator wurden die erhaltenen Umsätze und Selektivitäten über das Reaktorpaar gemittelt.

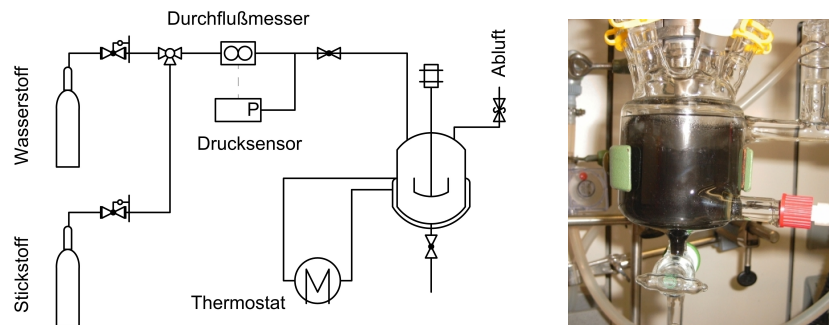


Abbildung 4.1: Hydrierung von 2-Hexin im Doppelmantel-Glasreaktor: Anlagenfließschema (links) und Foto des Reaktors im Betrieb (rechts)

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Herstellung und Eigenschaften PVP-stabilisierter $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide

#### 5.1.1 Wie vollzieht sich der Schritt der Kolloidbildung?

Im Hinblick auf eine im industriellen Produktionsmaßstab schnelle, sichere, einfache und kostengünstige Herstellung von Edelmetallhydroxidkolloiden kommt von den in Abschnitt 2.1.4 auf Seite 25 vorgestellten Verfahren nur eine Hydrolyse-basierte Synthese bevorzugt chloridhaltiger Pd(II)-Verbindungen in wässriger Lösung infrage. Insbesondere die Tetrachloropalladiumsäure zeichnet sich gegenüber Substanzen wie Palladiumnitrat oder Tetraammin-Pd-Verbindungen durch ihren geringen Preis aus.

Wie dargelegt wurde, ist die Synthese (un-) stabilisierter Palladium(hydr)oxid-Kolloide in der Literatur nur spärlich untersucht worden. Die einzigen diesbezüglich ausführlichen Arbeiten stellen die Untersuchungen von Didillon dar, bei denen der Verlauf der Hydrolyse von  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  mit Natronlauge anhand der Titrationskurve sowie die pH-Abhängigkeit des hydrodynamischen Durchmessers  $d_{\text{Hydr}}$  der entstehenden Kolloide betrachtet wurden [167]. Wie ferner aus der Literatur bekannt ist, kann die Gegenwart von Alkalimetallionen die Gitterstruktur (Bronzebildung ist bei Pt bekannt [174]) sowie die Elektronendichte in edelmetallhaltigen Nanopartikeln beeinflussen und damit deren Reaktivität in katalytischen Anwendungsreaktionen (positiv oder negativ) beeinträchtigen [383]. Eine systematische Studie der Präparationseinflüsse auf die Reaktivität von Palladiumhydroxidkolloiden kann diesen Aspekt der Gegenionen daher nicht außer Acht lassen, weswegen in der vorliegenden Arbeit Tetrachloropalladiumsäure  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  und die starke organische Base Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) als alkalimetallfreies Ausgangssystem ausgewählt wurden.

Für eine rationale Synthese von Hydroxidkolloiden war es wünschenswert, die für die Hydrolyse nötige Menge an Base sowie den pH-Bereich einzugrenzen bzw. Erkenntnisse darüber zu erlangen, ob durch eine Veränderung dieser beiden voneinander abhängigen Präparationsparameter eine Steuerung der Kolloideigenschaften (beispielsweise im Hinblick auf

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Morphologie oder Durchmesser der Kolloidpartikel) möglich wird. Vor Beginn einer Synthese von Katalysatoren auf der Basis präformierter Palladium(hydr)oxidkolloide (nachfolgend  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren genannt) war es also notwendig, Einblicke in den Verlauf der Hydrolyse der als Vorläuferverbindung ausgewählten Tetrachloropalladiumsäure zu gewinnen. UV-VIS-Photometrie erschien hierfür als potentiell geeignetes Hilfsmittel, da sich, wie in der Literatur [409] bekannt,  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  im betrachtbaren Wellenlängenbereich durch zwei intensive Absorptionsbanden bei 206 und 237 nm (LMCT-Übergänge im monoaquo-Komplex  $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ ) bzw. zwei schwächere Banden bei 309 und 436 nm (MLCT im monohydroxo-Komplex  $[\text{PdCl}_3(\text{OH})]^{2-}$ ) auszeichnet. Wie das aufgenommene UV-VIS-Spektrum einer reinen  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ -Lösung ("0-PVP" in Abb. 5.1 a) bestätigte, konnte davon ausgegangen werden, dass die Verbindung  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  als solche in wässriger Lösung nicht existent ist und infolge Hydrolyse mit den genannten Spezies und äquivalenten Mengen freier Salzsäure im Gleichgewicht steht. Die Beobachtung stand somit in Einklang mit Befunden von Wyatt *et al.*, wonach die bei  $\text{pH} < 3$  in einer  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ -Lösung vorliegenden Palladiumspezies lediglich 2.7 Chlorid-Liganden pro Pd aufweisen [410].

Unterstützt wurde diese Annahme durch den Verlauf einer bei 0 - 2°C aufgenommenen Titrationskurve von 4.7 mmol  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  ("0-PVP" in Abb. 5.1 b), in der zwei Titrationsabschnitte durch Äquivalenzpunkte bei  $V_1 \approx 8$  mL und  $V_2 \approx 16$  mL Base begrenzt wurden. Während der pH-Bereich des linearen Plateaus im zweiten Abschnitt (pH 4.5 - 6.5) auf eine Hydrolyse der Chloropalladatspezies hindeutete, ließ der niedrige pH-Bereich des ersten Abschnitts (pH 1.5 - 2) auf eine Neutralisation der freien Salzsäure schließen. Nach einer Mitteilung von Wyatt *et al.* kann in Palladat-Lösungen bereits bei einem pH-Wert von 3 die Bildung mehrkerniger Pd-Spezies mit bis zu 10 Pd-Atomen beobachtet werden, während diese Zahl bei  $\text{pH} > 3$  auf über 1000 ansteigt [410]. Der zweite Äquivalenzpunkt wurde für diese (und alle folgenden) Titrations nach einem Verbrauch von  $V_2 \approx 16$  mL Base erreicht, während sich für einen stöchiometrischen Austausch aller vier Chloroliganden der Vorläuferverbindung ein theoretischer Verbrauch von 18.8 mL ( $4 \cdot 4.7$  mmol Pd) ergeben sollte. Mithin konnte davon ausgegangen werden, dass entweder (a) die verwendete  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ -Lösung nur 85 % der theoretischen Menge Salzsäure enthielt oder (b) 15 % des Chlorids im Reaktionsprodukt der Hydrolyse inkorporiert blieben. Ein Vergleich mit den Befunden von Wyatt *et al.*, wonach bei der Hydrolyse von  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  ein Präzipitat der Zusammensetzung  $\text{Pd}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{0.4} \cdot 0.1 \text{ NaOH}$  erhalten wurde [410], bestätigte den Einschluß von Chlorid im Hydrolyseprodukt.

Die Lage des ersten Äquivalenzpunkts mit  $V_1 \approx 0.5 V_2$  legte die Vermutung nahe, dass die ersten beiden Chloroliganden der  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  leichter ausgetauscht werden als die beiden verbleibenden, und dass das in der  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  nachgewiesene  $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$  bzw.  $[\text{PdCl}_3(\text{OH})]^{2-}$  im

pH-Bereich bis 4 als Reservoir für ein Äquivalent freie Salzsäure diente. Die bereitwillige Hydrolyse des Tetrachloropalladats stünde damit in Einklang, dass das schwach lewis-basische Chlorid-Anion durch das stärker lewis-basische Hydroxid-Anion substituiert wird. Bestätigung fand diese Auffassung durch Ergebnisse von Galvagno *et al.*, denenzufolge beim Ligandenaustausch aus  $[\text{PdCl}_3(\text{OH})]^{2-}$  bei pH-Erhöhung eine stabile  $[\text{PdCl}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ -Spezies gebildet wird (Austausch zweier Chloroliganden = erster Äquivalenzpunkt) [411], für deren Hydrolyse eine größere  $\text{OH}^-$ -Konzentration vonnöten ist. Damit unterscheidet sich die Tetrachloropalladiumsäure von Palladiumsalzen schwach koordinierender Anionen (wie z.B. Perchlorat), deren Lösungen auch bei niedrigen pH-Werten lediglich die einkernigen Aquo-Hydroxo-Komplexe  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ,  $[\text{Pd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$  und  $[\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$  enthalten [412]. In der Literatur finden sich keine Daten zu den Absorptionsbanden von  $[\text{PdCl}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ ; die Invarianz der UV-VIS-Spektren bis zum ersten Äquivalenzpunkt legte jedoch die Vermutung nahe, dass sich die Spektren von  $[\text{PdCl}_3(\text{OH})]^{2-}$  und  $[\text{PdCl}_2(\text{OH})_2]^{2-}$  stark ähneln.

Wurde nach dem ersten Äquivalenzpunkt weiter mit der Basenzugabe fortgefahren, nahm die Intensität der Banden bei 206 und 237 nm stark ab (Abb. 5.1 c). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Didillon konnte vermutet werden, dass der folgende lineare pH-Anstieg mit der Bildung der zur Polymerisation neigenden Spezies  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{ClOH}]$  und  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  [167] gleichzusetzen ist, die jedoch sofort unter Bildung von Palladiumhydroxid kondensierten. Wie die Entstehung einer sehr breiten Bande bei 280 nm anzeigte, wurde hierbei ohne Umweg über gelöstes  $[\text{Pd}(\text{OH})_2]$  ein Kolloid gebildet, das sich durch eine starke Braunfärbung der Reaktionslösung zu erkennen gab (Abb. 5.1 d). Vergleichbar breite Banden sind von anderen Edelmetall(hydr)oxid-Kolloide in flüssiger Phase bekannt (*surface plasmon resonance* [SPR] - Banden) [271]. Weitere Basenzugabe nach dem zweiten Äquivalenzpunkt ( $\sim 16$  mL, pH 9.5) konnte das Aussehen der UV-VIS-Spektren nicht mehr verändern. Die die Kolloide bildende, potentiell wechselnde Anteile von Palladiumoxid, -hydroxid und Wasser enthaltende Spezies wird im folgenden mit  $\text{PdO}_x\text{H}_y$  abgekürzt.

Der Verlauf der bei metallischen Nanopartikeln beobachtbaren SPR-Banden läßt in vielen Fällen Rückschlüsse auf die Natur des Kolloids zu. Nach Furlong *et al.* kann anhand des Betrages der Steigung  $S$  der nach doppeltlogarithmischer Auftragung der SPR-Bandenintensität gegen die Wellenlänge erhaltenen Ausgleichsgerade eine Aussage bezüglich Größe und Form der Kolloidpartikel getroffen werden [413]. So zeichnen sich große, PVP-stabilisierte Platin-Partikel durch  $S$ -Werte zwischen 1 und 2, kleine, sphärische dagegen durch  $S$ -Werte bis 3.6 aus [414].



## 5 Ergebnisse und Diskussion

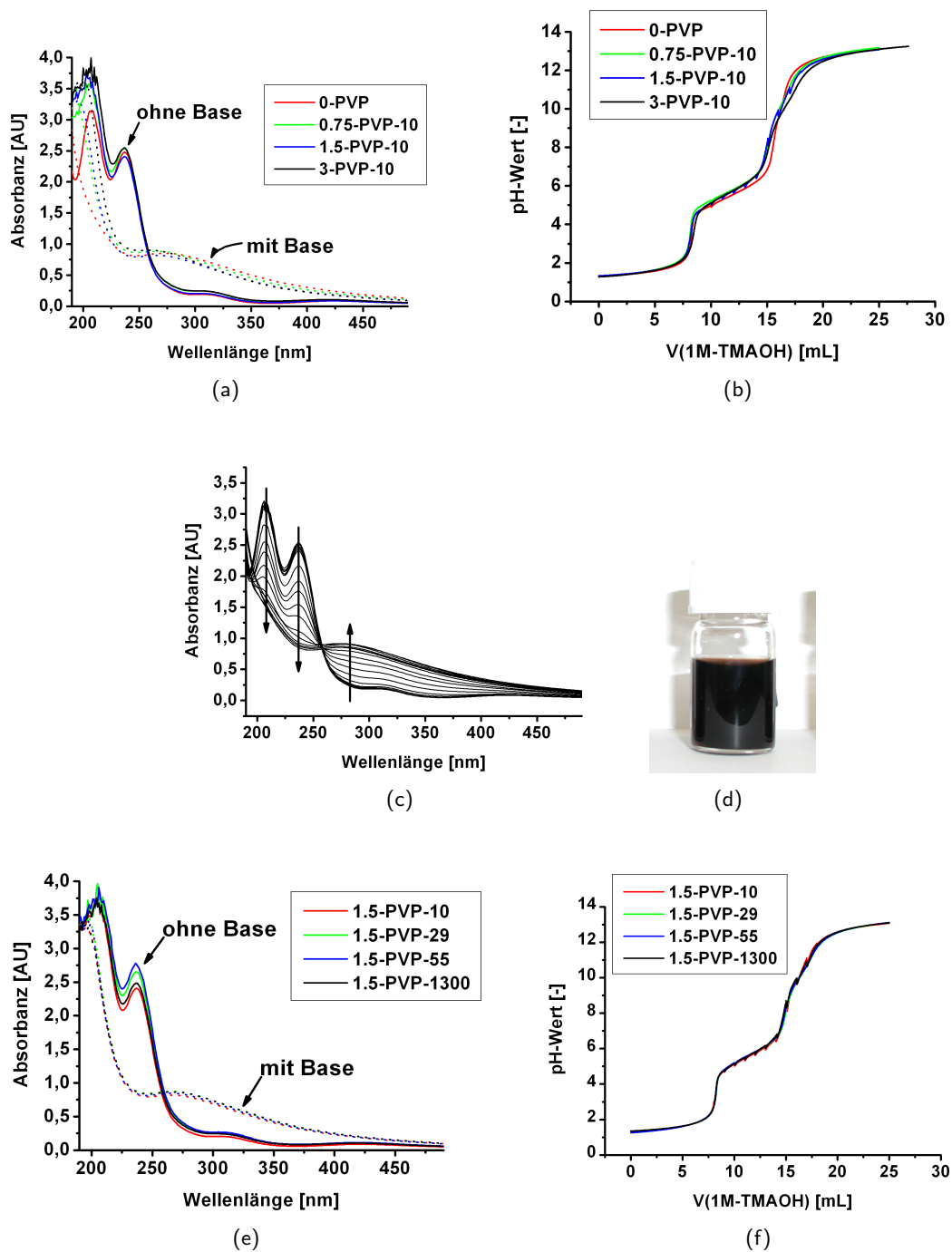


Abbildung 5.1: UV-VIS-Spektren (a, e) der Lösungen zu Beginn und am Ende der Titration von  $4.7 \text{ mmol H}_2\text{PdCl}_4$  mit  $1 \text{ M TMAOH}$  i. Ggw. von PVP unter Variation des PVP/Metall-Verhältnisses  $N$  (a) und der PVP-Molmasse  $M_{\text{PVP}}$  (e) (Basendosiergeschwindigkeit  $0.5 \text{ mL/min}$ ,  $0 - 2^\circ\text{C}$ ; Bezeichnung:  $N\text{-PVP-}M_{\text{PVP}}$ ). (b) und (f) zeigen den zugehörigen pH-Verlauf. (c) Verlauf der UV-VIS-Spektren während einer Titration ohne PVP (0-PVP) in Abständen von  $1 \text{ mL}$  zugesetzter Base. (d) zeigt ein Foto des jenseits des ersten Äquivalenzpunkts entstandenen Kolloids.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Im Falle der PVP-stabilisierten  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide wurde dagegen, unabhängig vom PVP/Metall-Verhältnis  $N$  und von der Molmasse  $M_{\text{PVP}}$  des Polymers, ein konstanter Wert von 4.1 ermittelt (Wellenlängenbereich 350 - 600 nm), dessen hoher Betrag einen deutlichen Hinweis auf die nicht-metallische Natur der Kolloidpartikel gibt. Bereits Koch beobachtete an auf hydrolytischem Wege gewonnenen, Sulfobetain-stabilisierten  $\text{PtO}_2$ -Kolloiden S-Werte, deren hohe Beträge zwischen 3.5 und 6 vom Autor auf den Oxidationszustand des Platins zurückgeführt wurden [271].

Der Versuch, eine Titrationskurve bei 25°C aufzuzeichnen, scheiterte durch eine frühe Flockung des Kolloids bei  $\sim \text{pH } 6$ ; eine Beobachtung, die bei Wiederholung des Versuchs bei höheren Temperaturen, wie sie in der Literatur häufig zur Hydrolyse von Edelmetallverbindungen angewandt werden [198, 209, 271], bestätigt werden konnte. Dagegen wurden, wie beschrieben, stabile Kolloide erhalten, wenn der Neutralisationsvorgang bei 0 - 2 °C vorgenommen wurde. Dieser Befund kann durch eine Verstärkung der thermischen Bewegung der Kolloidpartikel bzw. der mehrkernigen, teilhydrolysierten Komplexe als Folge der Temperaturerhöhung erklärt werden. Infolgedessen konnten die Partikel / Komplexe die stabilisierende, repulsive elektrostatische Wechselwirkung überwinden, die von den auf ihrer Oberfläche adsorbierten Ionen ausgeht; bei weiterer Annäherung kam es infolge der kürzerreichweitig auftretenden Dispersionswechselwirkung zur Flockung. Für die folgenden Präparationen mußte also immer von unter Kühlung gewonnenen Kolloiden ausgegangen werden.

Als beachtenswert erwies sich die Tatsache, dass die Banden der Chloropalladatspezies und des Hydroxidkolloids über einen isosbestischen Punkt bei 260 nm verfügten, mithin diese Substanzen also miteinander im Gleichgewicht stehen. Dies konnte als Hinweis dafür gewertet werden, dass das frische Kolloid unter den Bedingungen seiner Bildung leicht wieder aufgelöst werden kann und demzufolge die Morphologie der Kolloidpartikel nicht kinetisch, sondern thermodynamisch bedingt ist. Durch Anwendung des beschriebenen Verfahrens sollte es also möglich sein, Kolloidpartikel zu gewinnen, die eine geringe Fehlstellendichte an ihrer Oberfläche aufweisen. Diese Beobachtung ließ weiterhin den Schluß zu, dass sich das resultierende Kolloid durch eine hohe Dispersität auszeichnen sollte, da unter Gleichgewichtsbedingungen infolge unterschiedlicher Oberflächenspannungen eine Auflösung kleinerer zugunsten des Wachstums größerer Partikel eintreten sollte. Dabei nimmt das Ausmaß der Massentransportrate  $dm/dt$  zwischen den Kolloidpartikeln bei sich angleichenden Partikeldurchmessern ab, wie die mathematische Beschreibung der Ostwald-Reifung eines bidispersen Sols mit den Partikeldurchmessern  $d_1$  und  $d_2$  zeigt (Gleichung 5.1;  $\gamma$ : Oberflächenspannung).

$$\frac{dm}{dt} \sim \left( e^{\frac{\gamma}{f(d_1)RT}} - e^{\frac{\gamma}{f(d_2)RT}} \right) \quad (5.1)$$

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Eine wesentliche Intention der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluß von polymeren Stabilisatoren auf Bildung und Eigenschaften der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide zu untersuchen. Es sollte hierbei eine preisgünstige, wasserlösliche, sicherheitstechnisch unbedenkliche Stabilisator-Substanz ausgewählt werden, die zudem in der Lage ist, durch elektronenreiche Heteroatome die Eigenschaften der palladiumhaltigen Partikel günstig im Hinblick auf eine spätere Anwendung in der selektiven Alkinhydrierung zu beeinflussen. Als eine alle Anforderungen erfüllende Substanz wurde Poly-(1-vinyl-2-pyrrolidon) (PVP) ausgewählt; zudem sind für diese Substanz in der Literatur bereits viele Beispiele für eine Steuerung von Kolloideigenschaften publiziert (s. Abschnitte 2.1.3.2 und 2.1.4.2). Der gesamten dem Autor bekannten Literatur sind jedoch keine Annahmen darüber zu entnehmen, ob und in welcher Weise Stabilisatoren wie PVP den Hydrolyseprozess zur Bildung *oxidischer Edelmetallkolloide* beeinflussen.

Tab. 5.1 listet die PVP-Qualitäten auf, die in dieser Arbeit für die Stabilisierung / Modifizierung der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide angewandt wurden. Durch Titrationsen sollte vor allem untersucht werden, ob sich z.B. eine zunehmende Kettenlänge hemmend auf den Kondensationsprozeß auswirkt, bzw. ob eine Steigerung des Anteils der (potentiell reduzierend wirkenden) Endgruppen mit abnehmender Kettenlänge (bzw. Molmasse) evtl. eine *in-situ*-Reduktion der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide bewirken kann (siehe vergleichbare Arbeiten von Xia *et al.* [415]). Wie jedoch die Abb. 5.1 e und f zeigen, war bei Variation der PVP-Kettenlänge (bzw. der PVP-Molmasse  $[M_{\text{PVP}}]$ ; PVP/Metall-Verhältnis  $N = 1.5$ ) kein Unterschied der Titrationskurven zu verzeichnen (Die Bezeichnung der Kolloide erfolgte an dieser Stelle gemäß  $N\text{-PVP-}M_{\text{PVP}}$ ). Im Vergleich zum PVP-freien Kolloid 0-PVP zeigten die UV-VIS-Spektren aller PVP-haltigen Ansätze (a, e) eine zusätzliche Schulter im Bereich von 210 nm, die auf die Absorption von reinem PVP zurückgeführt werden kann (s. Abb. 7.6 auf Seite 171). Hinweise für eine Auswirkung von PVP auf die Kolloidbildung konnten jedoch aus der Variation des PVP/Metall-Verhältnisses  $N$  gewonnen werden. Wie die Titrationskurven in Abb. 5.1 b verdeutlichen, war mit einer Steigerung von  $N$  auf einen Wert von drei eine (wenn auch nur schwach ausgeprägte) Verkürzung des linearen Hydrolyse-Plateaus sowie die Herausbildung eines zweiten, kurzen, Plateaus zwischen pH 8 und pH 9.5 zu verzeichnen, dessen Steigung mit steigendem  $N$  abnimmt. Aus den Titrationsexperimenten ergaben sich somit erste Anzeichen, dass PVP den Hydrolyse- bzw. Kolloidbildungsprozess beeinflusst und folglich mit den Chloropalladatspezies bzw. den  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikeln wechselwirkt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.1: Eigenschaften der für die Synthese der Pd<sub>Koll</sub>-Katalysatoren verwendeten PVP-Polymere.

Abkürzung	$M_{PVP}$ [kg/mol]	Länge der Polymerkette [nm]	Monomer- einheiten	Endgruppen- anteil [%]
PVP-10	10	24	90	2.22
PVP-29	29	70	260	0.77
PVP-55	55	132	495	0.41
PVP-1300	1300	3120	11700	0.02

Im Hinblick auf die wissensbasierte Synthese von Palladium(hydr-)oxidkolloiden konnten die aus den geschilderten Experimenten gewonnenen Erkenntnisse wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die als kostengünstige Palladiumquelle verwendete  $H_2PdCl_4$  enthält neben wenigen Pd-Clustern vorwiegend teilhydrolysierte Palladat-Spezies, deren Chloroliganden unterschiedlich stark an das Zentralmetall gebunden sind.
2. Bei Basenzugabe wird zuerst die gleichzeitig vorliegende freie Salzsäure neutralisiert. Die zur Kolloidbildung führende Hydrolyse setzt ab einem pH-Wert von 4.5 ein; zur Vermeidung der Abscheidung unhydrolysierter Pd-Spezies während der nachfolgenden Kolloid-Immobilisierung [62] sollte als niedrigster Präparations-pH-Wert (Hydrolyse-pH-Wert,  $pH_{Hydr}$ ) jedoch ein Wert von 6 gewählt werden.
3. Die während der Hydrolyse entstehenden Aquo-Hydroxo- und Aquo-Chloro-Komplexe unterliegen bei Raumtemperatur leicht einer Agglomeration, weswegen die Kolloid-Synthese unter Kühlung (hier bei 0 - 2 °C) erfolgen sollte.
4. Bei der Kondensation dieser Komplexe verbleiben ~ 15 % des eingesetzten Chlorids in den Kolloidpartikeln.
5. Die Hydrolyse ist ein Gleichgewichtsprozess, der sich zur Bildung hochdisperser Kolloide und von  $PdO_xH_y$ -Partikeln geringer Fehlstellendichte eignen sollte; ihr S-Wert deutet neben einem geringen Durchmesser auf einen sphärischen Habitus hin.
6. Das als Stabilisator zugesetzte Poly-(vinylpyrrolidon) (PVP) übt einen an dieser Stelle nicht näher definierbaren Effekt auf die Kolloidbildung aus, wobei die Kettenlänge bzw. Polymer-Molmasse  $M_{PVP}$  gegenüber dem angewandten PVP/Metall-Verhältnis  $N$  von untergeordneter Bedeutung zu sein scheint. Die für die Titration gewählten Werte von

$M_{PVP}$  (10, 29, 55 und 1300 kg/mol) und  $N$  (0, 0.75, 1.5 und 3) wurden für die spätere Katalysatorpräparation beibehalten.

7. Ab einem pH-Wert von 9.5 ist keine Zunahme des Hydrolysegrades mehr zu beobachten; folglich wurde der Bereich des Hydrolyse-pH-Werts auf Werte von 6, 7, 8 und 9 eingegrenzt.
8. Als Basisrezeptur für die Kolloidsynthese wurde per Definition die folgende Kombination von Präparationsparametern festgelegt: 4.7 mmol  $H_2PdCl_4$  in 200 mL Wasser lösen, Hydrolyse bei 0 - 2 °C i. Ggw. von PVP ( $N = 1.5$ ,  $M_{PVP} = 10$  kg/mol) durch Zugabe von 1 M TMAOH-Lösung bis zu  $pH_{Hydr} = 7$ .

Um genauere Kenntnisse über die Art der Wechselwirkung im Hinblick auf die katalytisch verfügbare und wirksame Oberfläche bzw. Oberflächengestalt der Kolloidpartikel zu gewinnen, wurden im nächsten Schritt die Eigenschaften der  $PdO_xH_y$ - Partikel näher untersucht.

### 5.1.2 Wie lassen sich Größe und Stabilität der Kolloid-Partikel beeinflussen?

Nachdem die im Verlauf der beschriebenen Titrations auf tretenden Plasmonenbanden bereits einen Hinweis auf die nanoskalige Dimension der entstehenden  $PdO_xH_y$ - Partikel geliefert hatte, sollte diese Annahme durch eine eingehendere Charakterisierung untermauert werden. Frühere Untersuchungen von Simonov *et al.* zur stabilisatorfreien Hydrolyse von  $Na_2PdCl_4$  mit NaOH hatten zeigen können, dass die resultierenden kolloidalen Partikel einen mittleren Durchmesser von 3.6 nm aufwiesen, sich jedoch unter Bildung bis zu 9 nm (zentraler Partikel + 1 Lage angelagerter Partikel) bzw. 13 nm (zentraler Partikel + 2 Lagen angelagerter Partikel) großer Aggregate zusammenlagern konnten; für einen Partikel von 2.0 nm Durchmesser wurde ein Palladiumgehalt von ca. 100 Atomen veranschlagt [62]. Weiterhin wurde durch wiederholte EXAFS-Messungen im Verlaufe einer Titration von  $Na_2PdCl_4$  mit NaOH nachgewiesen, dass die Partikelbildung als ein "Aufrollen" linearer  $[Pd(OH)_2]_n$ -Polymerketten verstanden werden kann [62] (s. auch Abb. 2.6 auf Seite 32). Arbeiten von Hérard *et al.* unterstützen die aus den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Titrationsexperimenten (Abschnitt 5.1.1) resultierende Annahme, dass hohe Hydrolyse-Temperaturen zur Koagulation der  $PdO_xH_y$ - Partikel führen; durch Neutralisation salpeter- / salzsaurer Lösungen von  $Pd(NO_3)_2$  oder  $PdCl_2$  mit Ammoniak bei 85 - 95°C wurden anstelle von Kolloiden Präzipitate mit Primärpartikel- / Aggregatdurchmessern von 10 - 20 nm bzw. 200 nm erhalten [164].

Demgegenüber konnten durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an den PVP-stabilisierten Kolloiden, die in dieser Arbeit unter verschiedenen Hydrolyse-Bedin-

gungen gewonnen wurden, die aus den bisher geschilderten Ergebnissen erwachsene Annahme von Kolloiden mit einer engen Partikelgrößenverteilung bestätigt werden. Wie die HR-TEM-Aufnahme und das entsprechende Histogramm eines bei pH 7 i. Ggw. von 1.5 Äquivalenten PVP ( $M_{PVP} = 10 \text{ kg/mol}$ ) gewonnenen Kolloids in Abb. 5.2 zeigen, konnte durch kontrollierte Hydrolyse unter den genannten Bedingungen ein nahezu monodisperses  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloid mit einem mittleren Partikeldurchmesser von  $d_{TEM}^* = 1.9 \pm 0.4 \text{ nm}$  synthetisiert werden. Die durch die Ähnlichkeit der entsprechenden Titrationskurven naheliegende Vermutung, dass der PVP-Stabilisator nicht in nennenswertem Maße in den Hydrolyse-Prozess eingreift, widersprach damit den Befunden der Literatur und deutete auf einen dispersitätserhöhenden Effekt des PVP-Stabilisators hin. In der Tat zeigt Tab. 5.2 (Einträge 2 und 4), dass eine Halbierung der eingesetzten PVP-Menge zu einer deutlichen Zunahme von  $d_{TEM}^* = 1.9 \pm 0.4 \text{ nm}$  ( $N = 1.5$  Äquivalente) auf  $2.6 \pm 0.7 \text{ nm}$  ( $N = 0.75$  Äquivalente) führte<sup>1</sup>.

Vergleichbare Größenordnungen an Partikeldurchmessern wurden von Krein bei der Hydrolyse von  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (bei pH 8 und  $20^\circ\text{C}$ ) nur unter Anwendung wesentlich größerer PVP/Metall-Verhältnisse von  $N = 9$  ( $d_{TEM}^* = 1.7 \pm 0.4 \text{ nm}$ ) bzw.  $N = 3.375$  ( $d_{TEM}^* = 2.4 \pm 0.5 \text{ nm}$ ) erhalten [198], was die Vermutung einer dispersitätsvermindernden Wirkung der beteiligten Alkali-Ionen bzw. des erhöhten pH-Werts (neben der erhöhten Hydrolyse-Temperatur) nahelegt. Durch eine Vergleichsmessung an einem mit LiOH synthetisierten Kolloid ( $d_{TEM}^* = 2.8 \pm 1.5 \text{ nm}$ , Eintrag 3) konnte in dieser Arbeit bestätigt werden, dass die Synthese hochdispenser  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide vorzugsweise bei Anwendung quarternärer Ammoniumbasen und eines dem Ende des Hydrolyse-Plateaus entsprechenden pH-Wertes (pH 7; s. Tab. 5.2, Einträge 1, 4 - 6 und Abb. 5.1) durchgeführt werden kann. Um den Einfluß dieser Parameter auf die katalytischen Eigenschaften von Palladium-Katalysatoren weiter herauszuarbeiten, sollten für die Katalysatorpräparation neben der bereits genannten Variation von  $\text{pH}_{Hydr}$  auch Kolloid-Synthesen mit NaOH, LiOH, TMAOH, KOH und CsOH durchgeführt werden. Insbesondere konnte nach dem geschilderten Stand der Untersuchungen nicht beurteilt werden, inwieweit das Tetramethylammoniumion selbst mit den  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikeln interagiert bzw. von ihnen aufgenommen wird.

Aufgrund des geringen Durchmessers der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ - Partikel konnte anhand der HR-TEM-Aufnahmen keine Aussage zu deren Morphologie getroffen werden. Der scheinbar quasi-sphärische Habitus mit (trotz Kristallinität) unscharfen Begrenzungsflächen machte eine Unterscheidung zwischen den typischen Polyederformen für Nanopartikel (wie Oktaeder, Kuboktaeder, Oktaeder  $\text{max-B}_5$ , Kuboktaeder  $\text{max-B}_5$  oder Rhomododekaeder; Definition und weitere Informationen s. Abschnitt 7.1) unmöglich.

<sup>1</sup>Die mit einem Sternchen (\*) versehenen Angaben bezeichnen in dieser Arbeit Daten, Variablen oder Bezeichnungen von Kolloiden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

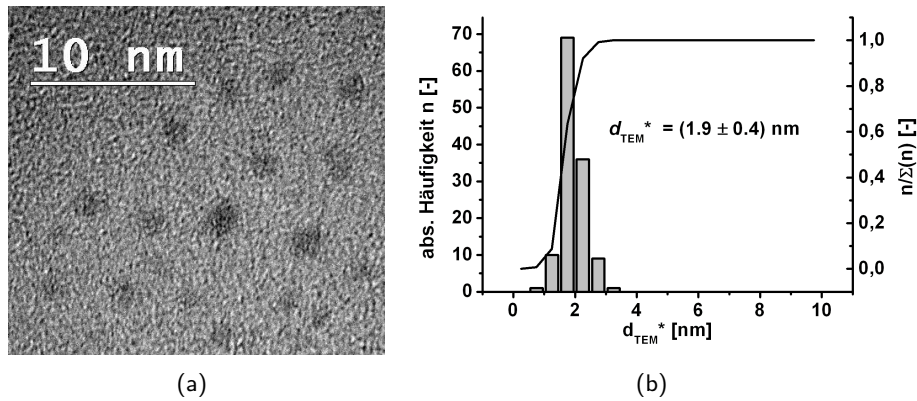


Abbildung 5.2: HR-TEM-Aufnahme (a) und Histogramm (b) eines durch Hydrolyse von  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  mit TMAOH bei pH 7 i. Ggw. von 1.5 Äquivalenten PVP ( $M_{PVP} = 10 \text{ kg/mol}$ ) gewonnenen  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloids ( $\text{Pd}_{Koll}^*$ -Basis).

Tabelle 5.2: Durch Transmissionselektronenmikroskopie bestimmte Partikeldurchmesser verschiedener  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide. Synthesevorschriften für die aufgeführten Kolloide bzw. im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschriebenen Katalysatoren finden sich in Abschnitt 4.2.1.

Eintrag	Kolloid	N [mol/mol]	pH <sub>Hydr</sub>	Base	$d_{TEM}^*$ [nm]
1	$\text{Pd}_{Koll}^*$ -pH6	1.5	6	TMAOH	$2.4 \pm 0.5$
2	$\text{Pd}_{Koll}^*$ -0.75PVP	0.75	7	TMAOH	$2.6 \pm 0.7$
3	$\text{Pd}_{Koll}^*$ -LiOH	1.5	7	LiOH	$2.8 \pm 1.5$
4	$\text{Pd}_{Koll}^*$ -Basis	1.5	7	TMAOH	$1.9 \pm 0.4$
5	$\text{Pd}_{Koll}^*$ -pH8	1.5	8	TMAOH	$2.2 \pm 1.0$
6	$\text{Pd}_{Koll}^*$ -Immo50	1.5	9	TMAOH	$2.6 \pm 0.4$

Neben den bereits diskutierten Effekten konnte durch die HR-TEM-Untersuchungen auch ein hohes Ausmaß an Kristallinität der synthetisierten Kolloide nachgewiesen werden. Dieser Befund deckte sich somit mit der Vorstellung, dass die für das geschilderte Syntheseverfahren charakteristischen Gleichgewichtsbedingungen während des Hydrolyse-Prozesses die Herstellung definierter Partikelmorphologien geringer Fehlstellendichte gestatten (zur Charakterisierung der kristallinen Phase s. Abschnitt 5.2.3). Die von Simonov *et al.* in unstabilisierten  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloiden nachgewiesenen amorphen Strukturen (mit Durchmessern kohärent streuender Bereiche  $< 1 \text{ nm}$ ) [62] konnten damit nicht bestätigt werden. Definierte kristalline Oberflächen vorausgesetzt, sollte eine Variation der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikeldurchmesser in einer

möglicherweise struktursensitiven katalytischen Anwendungsreaktion wie der Alkinhydrierung eine Veränderung des Selektivitätsverhaltens nach sich ziehen.

Trotz der geschilderten Möglichkeiten, die  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikeldurchmesser zu beeinflussen, blieb das Ausmaß auf einen sehr engen Bereich beschränkt. Insbesondere für die Untersuchung von Partikelgeometrien wie Oktaeder  $\text{max-B}_5$ , Kuboktaeder  $\text{max-B}_5$  oder Rhomododekaeder ist jedoch der Größenbereich zwischen 3 und 10 nm von Interesse, da hierin die Anteile verschieden indizierter Ebenen an der Oberfläche der Nanopartikel noch eine deutliche Änderung erfahren können, was für potentiell struktursensitive Reaktionen wie die Alkinhydrierung bedeutsam ist. Im Gegensatz zu PVP-stabilisierten Platinoxid-Kolloiden ( $d_{\text{TEM}}^*$  bis 5.5 nm) [208] sind größere, definierte, nicht koagulierte Palladiumoxidpartikel nur auf thermolytischem Wege (wie z.B. der Zersetzung von Palladiumnitrat;  $d_{\text{TEM}}^* = 2.7 - 10.0$  nm) [167], nicht dagegen auf hydrolytischem Wege (mit oder ohne PVP) zugänglich ( $d_{\text{TEM}}^*$  maximal 5.4 nm) [62, 198, 208]. Auch in dieser Arbeit konnte allein durch Variation der Hydrolyse-Bedingungen ein Größenbereich jenseits von 3 nm nicht zugänglich gemacht werden; dieser Befund unterstreicht abermals den thermodynamisch kontrollierten Charakter des Hydrolyse-Prozesses und ist ein Indiz für zwei unterschiedliche Wachstumsmechanismen in (Palladium-) (Hydr-) Oxidkolloiden. Unterhalb einer Grenze von  $\sim 3$  nm scheint ein Partikelwachstum hauptsächlich durch Polymerisation einkerniger hydrolysierten Pd-Spezies mit anschließendem Aufrollen der Hydroxidketten zustande zu kommen. Ab einer einem Partikeldurchmesser von 3 nm entsprechenden Länge dieser Polymerketten scheint jedoch ihre gestreckte Konformation so stark energetisch / entropisch benachteiligt zu sein, dass unter Wasseraustritt der Aufrollungsprozess stattfindet. In der Literatur (und bei  $\text{Pd}_{\text{Koll}}^*\text{-OPVP}$ ) teilweise beobachtete größere Partikeldurchmesser scheinen demnach aus einer Agglomeration / Sinterung mehrerer Primärpartikel zu resultieren; ein Effekt, der im Falle der PVP-haltigen Kolloide offensichtlich durch Anlagerung des wasserlöslichen Polymers unterbunden wird.

Aus den beschriebenen Beobachtungen erwuchs die Frage, inwieweit der PVP-Stabilisator in der Lage sei, eine Koagulation der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide bei längerer Lagerung oder bei einer (etwa infolge eines Immobilisierungs-Schrittes auftretenden) Temperaturbelastung zu vermeiden. Wie ein Alterungsversuch mit dem Kolloid  $\text{Pd}_{\text{Koll}}^*$ -Basis zeigte, konnte auch nach mehrmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur keine Veränderung beobachtet werden, wohingegen im Falle des Polymer-freien Kolloids  $\text{Pd}_{\text{Koll}}^*\text{-OPVP}$  bereits nach 2 Wochen Flockung eintrat. Eine von Simonov *et al.* anhand von SAXS-Untersuchungen beobachtete Schrumpfung des mittleren Durchmessers von kolloidalen Palladiumhydroxidpartikeln von 3.6 auf 2.8 nm während der Alterung [62] konnte in dieser Arbeit für keines der PVP-stabilisierten Kolloi-



de bestätigt werden. Desgleichen zeichnete sich die Verwendung des PVP-Stabilisators durch eine deutliche Erhöhung der Thermostabilität der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide aus, deren S-Werte auch nach einstündigem Erhitzen auf bis zu 50°C unverändert blieben (das unstabilisierte Kolloid  $\text{Pd}_{\text{Koll}}^*\text{-0PVP}$  flockte bereits bei 40°C). Dieser in Anbetracht der Ergebnisse der Titrationsexperimente (Flockung bereits bei Raumtemperatur) erstaunliche Befund unterstreicht, dass offensichtlich die vor und während des linearen Hydrolyse-Plateaus (1. und 2. Titrationsabschnitt) vorliegenden teilhydrolysierten, nicht kondensierten Chloro-Hydroxo-Aquo-Palladiumspezies und nicht die bereits fertig ausgebildeten Kolloidpartikel für die Koagulation von Polymer-stabilisierten  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloiden verantwortlich sind. Damit erweisen sich die PVP-stabilisierten  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide hinsichtlich ihrer Stabilität als ausreichend robust, ohne durch die in einem industriellen Katalysator-Produktionsprozess nicht auszuschließenden Zeitverzögerungen oder Temperaturschwankungen eine Beeinträchtigung zu erleiden.

Die bislang geschilderten Befunde ließen auf eine ausreichend große Stabilisierung der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikel schließen. Gemäß den Ergebnissen eines Dynamischen Lichtstreuungs-Experiments (DLS), das während einer Titration von  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  mit 1M TMAOH i. Ggw. von 1.5-PVP-10 durchgeführt wurde (Abb. 5.3, schwarze Kurve), konnte der sterische Charakter dieser stabilisierenden Wirkung dabei erwartungsgemäß auf die Anlagerung von PVP an die  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Oberfläche zurückgeführt werden. In der Folge wiesen die Kolloidpartikel einen durchschnittlichen hydrodynamischen Durchmesser  $d_{\text{Hydr}}^2$  von mindestens 30 nm auf ( $\text{pH} \geq 9.5$ ; Dicke der PVP-Schicht: 14 nm), was zu einer wirksamen Unterbindung der Dispersionswechselwirkung zwischen den Partikeln führte. Weiterhin wurde deutlich, dass bereits die mit PVP versetzte  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ -Lösung Aggregate von 30-fach größerem Durchmesser enthielt. Da PVP selbst in wässrigen Lösungen nur Polymerknäule von wenigen Nanometern Größe bildet [417], mußte die Aggregation auf die verbrückende Wirkung der Palladat-Spezies zurückzuführen sein. Ähnliche Effekte sind von anderen Ionen bekannt; so vermag beispielsweise selbst ein Zusatz des deutlich schwächer als  $\text{Pd}^{2+}$  koordinierenden  $\text{Mg}^{2+}$  den hydrodynamischen Durchmesser von PVP-Knäulen um 20 % zu erhöhen [418]. Die Zugabe von TMAOH zur  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ -PVP-Lösung führte zu einer Reduzierung der Protonenkonzentration innerhalb dieser "Makrokomplexe", in deren Folge eine zunehmende elektrostatische Abstoßung (erkennbar am zunehmenden Betrag des  $\zeta$ -Potentials) der Palladat-Spezies in kleinere Aggregate mit nur noch wenigen Pd-Atomen führte, was sich durch die Abnahme von  $d_{\text{Hydr}}$  von  $\sim 950$  nm auf  $\sim 400$  nm äußerte. Im Bereich des 1. Äquivalenzpunkts (bis pH 4.5) führte

---

<sup>2</sup>Der hydrodynamische Durchmesser ist dabei der Durchmesser einer hypothetischen festen Kugel, die in einem Lösemittel dieselben Diffusionseigenschaften besitzt wie das durch den hydrodynamischen Durchmesser beschriebene Teilchen [416]. In Kombination mit elektronenmikroskopischen Methoden, die selektiv Aggregate mit hohem Streufaktor abbilden, kann hiermit die Dicke einer ein rigides Teilchen umgebenden flexiblen Solvat- oder Polymerhülle erfasst werden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

die beginnende Kondensation des Palladats zu einer Verminderung der Zahl von Aggregaten, die sich folglich jeweils durch eine dickere PVP-Schicht auszeichneten (Umverteilung des Polymers); der hydrodynamische Durchmesser stieg auf  $\sim 550$  nm an, um während des ersten (pH 4.5 bis pH 6.5) und zweiten (pH 8 bis pH 9.5) linearen Plateaus infolge der kontinuierlichen Neubildung von  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikeln weiter auf einen Wert von  $\sim 150$  nm bzw.  $\sim 30$  nm zu sinken. Die kontinuierliche Umwandlung der flexiblen, großen Makrokomplexe in kleinere, PVP-umhüllte, rigide  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikel wurde von einem kontinuierlichen Rückgang des Betrags des  $\zeta$ -Potentials begleitet, was neben der sich vermindernden Dicke der Polymerhülle auf eine Extrusion negativer Ladungsträger (Chlorid) aus den  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikeln infolge Kondensation der (Hydr-) Oxidpolymerketten zurückgeführt werden konnte. Das durchweg negative  $\zeta$ -Potential zeigte jedoch, dass die Kolloidpartikel neben der sterischen Abschirmung zusätzlich elektrostatisch stabilisiert sind.

Wie spätere HR-TEM-Untersuchungen an den immobilisierten Kolloiden zeigen konnten, hängt das Ausmaß der Aggregatbildung der stabilisierten  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikel auf der Oberfläche eines späteren Katalysators nicht vom Hydrolyse-pH-Wert  $\text{pH}_{\text{Hydr}}$ , sondern vielmehr von der PVP-Molmasse  $M_{\text{PVP}}$  ab (s. Abschnitt 5.2.3 auf Seite 111). Es konnte mithin festgehalten werden, dass die im Zuge der DLS-Messung ermittelten  $\text{pH}_{\text{Hydr}}$ -abhängigen hydrodynamischen Durchmesser keine Partikelaggregate, sondern einzelne, von PVP umschlossene  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikel charakterisieren.

Die im Zuge des geschilderten Experiments gewonnenen Erkenntnisse ließen weiterhin bereits Schlußfolgerungen bezüglich der Immobilisierbarkeit der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide auf einem Trägermaterial und ihrer Verteilung innerhalb des späteren Katalysatorkorns zu. So konnte gemutmaßt werden, dass im Falle einer rein elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Kolloid und Träger eine Immobilisierung der durchweg negativ geladenen Kolloide nur auf solchen Trägermaterialien gelingen sollte, deren PZC<sup>3</sup> deutlich überhalb des Werts von  $\text{pH}_{\text{Hydr}}$  liegt, bei dem das Kolloid hergestellt wurde. Darüberhinaus sollte der hohe hydrodynamische Durchmesser eine Porengängigkeit der Kolloide bei Aktivkohleträgern (die i.d.R. Poren mit  $d_{\text{Pore}} \ll 30$  nm aufweisen) unterbinden und so die gezielte Herstellung von Schalenkatalysatoren begünstigen.

---

<sup>3</sup>Point of Zero Charge; pH-Wert eines Mediums, bei dem ein darin suspendierter Festkörper elektrische Oberflächenneutralität aufweist.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

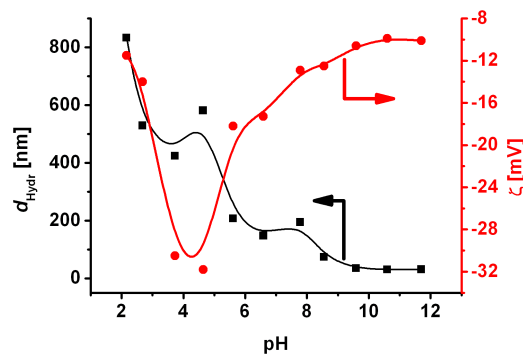


Abbildung 5.3: Veränderung des hydrodynamischen Durchmessers  $d_{Hydr}$  (schwarz) und des Zetapotentials  $\zeta$  (rot) bei Titration von 4.7 mmol  $H_2PdCl_4$  (200 mL Wasser) mit 1M TMAOH i. Ggw. von 1.5 Äquivalenten PVP ( $M_{PVP} = 10$  kg/mol). Meßwerte jeweils verbunden durch eine B-Spline-Kurve.

Im Hinblick auf die wissenschaftliche Synthese von Palladium(hydr-)oxidkolloiden konnten die aus den geschilderten Experimenten gewonnenen Erkenntnisse wie folgt zusammengefaßt werden:

1. In Bestätigung der im vorangegangenen Abschnitt gewonnen Hinweise zeichnen sich die PVP-stabilisierten  $PdO_xH_y$ -Kolloide aus durch
  - a) eine hohe Dispersität ( $d_{TEM}^* [Pd_{Koll}^* \text{-Basis}] = (1.9 \pm 0.4)$  nm),
  - b) einen quasi-sphärischen Habitus und
  - c) eine kristalline Volumenphase
2. Die hohe Dispersität ist auf PVP zurückzuführen, das die Koagulation der  $PdO_xH_y$ -Partikel während der Hydrolyse verhindert.
3.  $PdO_xH_y$ -Kolloide mit einem eng um mittlere Werte  $> 3$  nm verteilten Partikeldurchmesser sind durch hydrolytische Verfahren schwer, i. Ggw. von PVP offensichtlich gar nicht zugänglich.
4. Eine weitere Steigerung der Dispersität kann bewirkt werden durch
  - a) eine Optimierung des Hydrolyse-pH-Werts ( $pH_{Hydr} = 7$ )
  - b) eine Maximierung des PVP/Metall-Verhältnisses ( $N = 3$ ) und
  - c) die Wahl einer alkalimetallfreien Base (TMAOH). Zur Untersuchung des letztgenannten Effekts sollten in die spätere Katalysatorpräparation zusätzlich die Basen LiOH, NaOH, KOH und CsOH miteinbezogen werden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

5. Durch Zusatz von PVP kann die Alterungs- und Temperaturstabilität von  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloiden wesentlich verbessert werden.
6. Die Stabilität der PVP-stabilisierten  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide kann auf zwei miteinander assoziierte Effekte zurückgeführt werden:
  - a) Die Bedeckung der Partikel mit einer PVP-Schicht, deren minimale Dicke von 14 nm durch Absenkung von  $\text{pH}_{\text{Hydr}}$  auf mehrere Hundert nm gesteigert werden kann ( $\sim 100$  nm bei  $\text{Pd}_{\text{Koll}}^*$ -Basis) sowie
  - b) ein über den gesamten Bereich von  $\text{pH}_{\text{Hydr}}$  negatives  $\zeta$ -Potential, das mit dem bereits zuvor festgestellten Einschluß von Chlorid in die Volumenphase der (Hydr-) Oxidpartikel in Einklang steht.
7. Für die Immobilisierung der PVP-stabilisierten  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide kann gefolgert werden, dass
  - a) im Falle einer rein elektrostatischen Wechselwirkung die Immobilisierung nur auf einem solchen Trägermaterial gelingen sollte, dessen PZC deutlich oberhalb von  $\text{pH}_{\text{Hydr}}$  liegt und bei diesem folglich eine positive Oberflächenladung aufweist
  - b) der große hydrodynamische Durchmesser der Kolloidpartikel die Porengängigkeit der Kolloide erschweren und so die Herstellung von Schalenkatalysatoren erleichtern sollte.
8. Da auf Basis der verfügbaren analytischen Methoden eine Reorganisation der Partikeloberfläche während eines Alterungsprozesses nicht ausgeschlossen werden kann, sollte der Einfluß der Alterungszeit (2.5 h bei 0 °C) und -temperatur (je 1 h bei 30 °C, 40 °C und 50 °C) anhand von katalytischen Aktivitätsmessungen immobilisierter Kolloide erfolgen.

Nachdem in den bisher geschilderten Experimenten die stabilisierende, dispersitätserhöhende Wirkung von PVP auf die  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide ausführlich untersucht wurde, sollten im nächsten Schritt Einblicke in den zugrundeliegenden Bindungsmechanismus gewonnen werden.

### 5.1.3 Wie wechselwirkt PVP mit der Partikeloberfläche?

Eine wesentliche Rolle von PVP im Präparationskonzept ist neben der Stabilisierung der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide die Einbringung einer als potentieller Modifikator wirkenden organischen Stickstoff-Funktionalität in die Nähe der katalytisch aktiven Palladium-Spezies. Sowohl für

## 5 Ergebnisse und Diskussion

ein Verständnis der Stabilisierungsweise als auch für eine Beurteilung des Modifikatorpotentials von PVP ist die Kenntnis der Anbindungsweise (reversibel / irreversibel) des Polymers an die Kolloidpartikel von Nutzen.

Anders als bei metallischen Systemen ist die Wechselwirkung mit PVP im Falle oxidischer Edelmetallnanopartikel in der (Katalyse-) Literatur in nicht nennenswertem Maße untersucht, so dass bei der Diskussion auf Nicht-Edelmetallsysteme zurückgegriffen werden muß. Nach Esumi [419] kann die Wechselwirkung zwischen in wässriger Lösung gestreckt vorliegendem PVP und einer  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen der partiell negativ geladenen Oxid-Oberfläche und den partiell positiv geladenen Polymermolekülen beschrieben werden; letztere ragen dabei zum größten Teil in die den Oxidpartikel umgebende Lösung hinein. Nach Belyakova [420] können dabei bis zur Ausbildung einer Monolage PVP-Beladungen von ca. 140 mg/g  $\text{SiO}_2$  erreicht werden, wobei die Polymerketten nicht mehr gestreckt, sondern in Schleifen auf der Oberfläche gebunden sind. Durch Desorption in Wasser kann die Beladung nur auf einen Wert von 60 mg/g reduziert werden (irreversible Adsorption), was für eine starke Wechselwirkung des Polymers mit der Oxidoberfläche spricht. Auf den für die Erzeugung der positiven Partialladung im Polymer verantwortlichen Prozeß wird jedoch in beiden Mitteilungen nicht eingegangen.

Übertragbarkeit auf andere Metalloxid-Systeme vorausgesetzt, konnte also in dieser Arbeit davon ausgegangen werden, dass PVP auf der (wie im vorangegangenen Abschnitt nachgewiesen ebenfalls negativ geladenen) Oberfläche eines  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikels partiell irreversibel adsorbiert. Somit war zu erwarten, dass auch nach weiteren Prozeßschritten der Katalysatorsynthese (insbesondere der Immobilisierung) ein signifikanter Anteil des PVP in der Nähe der Partikel verbleiben und so für dessen chemische Modifizierung zur Verfügung stehen sollte. In Anbetracht einer durch den engen Kontakt mit dem Polymer möglichen elektronischen Modifizierung der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikel stellte sich die Frage, welche Teile der Polymerkette für die PVP-Anbindung verantwortlich sind und inwieweit lose, ungebundene Kettenteile in der näheren Partikelumgebung mit den Reaktanden in einer katalytischen Anwendungsreaktion wechselwirken könnten. Als geeignetes Instrument zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von PVP wurde hierfür die Infrarotspektroskopie herangezogen; als Proben dienten getrocknete Kolloide, die mit unterschiedlichen Mengen PVP hergestellt wurden ( $N = 0, 1.5$  und  $3$ ,  $M_{\text{PVP}} = 10$  kg/mol, Abb. 5.4 a, b und c).

Das Spektrum des PVP-freien Kolloids zeichnete sich durch eine Reihe schwacher, breiter Signale bei  $2130\text{ cm}^{-1}$ ,  $1100\text{ cm}^{-1}$  und  $470\text{ cm}^{-1}$  aus, die keiner literaturbekannten Spezies zugeordnet werden konnten. Nach Goncharenko [421] und Kanazaki [422] ist das IR-Spektrum wasserfreien Palladiumoxids durch Adsorptionsbanden bei  $660\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Pd-O}}$ ),

$600\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{Pd-O}$ ) und  $170\text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet; entsprechende Untersuchungen an hydrierten Proben (bzw. Palladiumhydroxid) sind nicht bekannt. Das Ausbleiben der beiden im beobachteten Bereich von  $400$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  liegenden Banden bei  $660\text{ cm}^{-1}$  und  $600\text{ cm}^{-1}$  ließ auf das Vorliegen einer sich strukturell von PdO unterscheidenden Substanz, möglicherweise Palladiumhydroxid, schließen.

Neben den genannten Banden wurden einige der (möglicherweise bereits aufgrund der Probenpräparation als Verunreinigung) im PVP-freien Kolloid auftretende Signale in den PVP-haltigen Kolloiden deutlich verstärkt; ihre Identität konnte durch Vergleich mit reinem PVP ( $M_{PVP} = 10\text{ kg/mol}$ ) bestätigt werden. Dessen IR-Spektrum zeigte scharf ausgeprägte Signale (Abbildung 5.4 e), die gemäß Tab. 7.5 (S. 171) bekannten Banden zugeordnet werden konnten. Eine Variation von Bandenlagen und Intensitäten bei Variation der Kettenlänge wurde, in Übereinstimmung mit der Literatur [423], nicht beobachtet (s. Abb. 7.5, S. 170), was dafür sprechen könnte, dass die Endgruppen der Polymere nur solche Funktionalitäten aufweisen, die auch in der Polymerkette enthalten sind. In Anbetracht der stark hervortretenden Banden für an PVP gebundenes Wasser ( $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ ) [423] war es jedoch sehr wahrscheinlich, dass die von Xia *et al.* an PVP beobachteten terminalen Hydroxylgruppen [415] vom Wassersignal überdeckt wurden. Weitere für PVP charakteristische Banden umfassten die Streckschwingungen der Carbonylgruppe des Lactam-Rings ( $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die C-H-Streck- ( $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ ) und -deformationsschwingungen ( $1440$  und  $1290\text{ cm}^{-1}$ ) des Polymerrückgrades [423].

Die intensivste Adsorptionsbande des PVP konnte auf die Streckschwingung der Lactam-Carbonylgruppe zurückgeführt werden, die für reines, wasserfreies PVP eine Bande bei  $\nu(\text{C=O}) = 1662\text{ cm}^{-1}$  hervorruft [423], und deren Lage in Kompositen metallischer Nanopartikel häufig einer Verschiebung unterworfen ist. Am Beispiel thermolytisch gewonnener  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kolloide konnten Lee *et al.* zeigen, dass auch im Falle oxidischer Nanopartikel PVP über diese Funktionalität an der Partikeloberfläche haftet; zudem konnte eine Partikelgrößenabhängigkeit der Bandenverschiebung beobachtet werden [204]. Charakteristisch für alle in dieser Arbeit untersuchten PVP-haltigen Proben war jedoch eine Rotverschiebung der Bande auf einen Wert von  $1680\text{ cm}^{-1}$ , die nach einer Mitteilung von Somorjai *et al.* auf adsorbiertes Wasser zurückgeführt werden mußte [423] und den zuvor beschriebenen Effekt möglicherweise überdeckte.

Neben den auf PVP zurückführbaren Banden belegten die Signale für die C-N-Deformationsschwingung bei  $957$ ,  $947$  und  $922\text{ cm}^{-1}$  zweifelsfrei die Anwesenheit von Tetramethylammoniumchlorid (TMACl) in den Kolloidproben. Erstaunlicherweise korrelierte die Intensität dieser Signale mit jener der PVP-Banden, obgleich die bei Hydrolyse erzeugte TMACl-Menge

von der PVP-Menge unabhängig ist. Das Phänomen konnte nur damit erklärt werden, dass TMACI entweder stark an PVP gebunden ist oder von diesem aus der Volumenphase der Kolloidteilchen verdrängt wurde.

Die beschriebenen infrarotspektroskopischen Untersuchungen konnten somit keine Erkenntnisse über die Art der stabilisierenden Wechselwirkung zwischen dem (vermutlich hauptsächlich hydroxidischen) Partikel und dem Polymer erbringen. Über die katalytischen Auswirkungen des auf diesem Wege nachgewiesenen TMACIs konnte an dieser Stelle noch keine Aussage getroffen werden. In der Literatur ist lediglich sehr vereinzelt über die promotierende Wirkung von TMACI berichtet worden, so bei der  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -katalysierte Flüssigphasenumsetzung von Synthesegas zu Ethanol und Ethylenglycol [424].

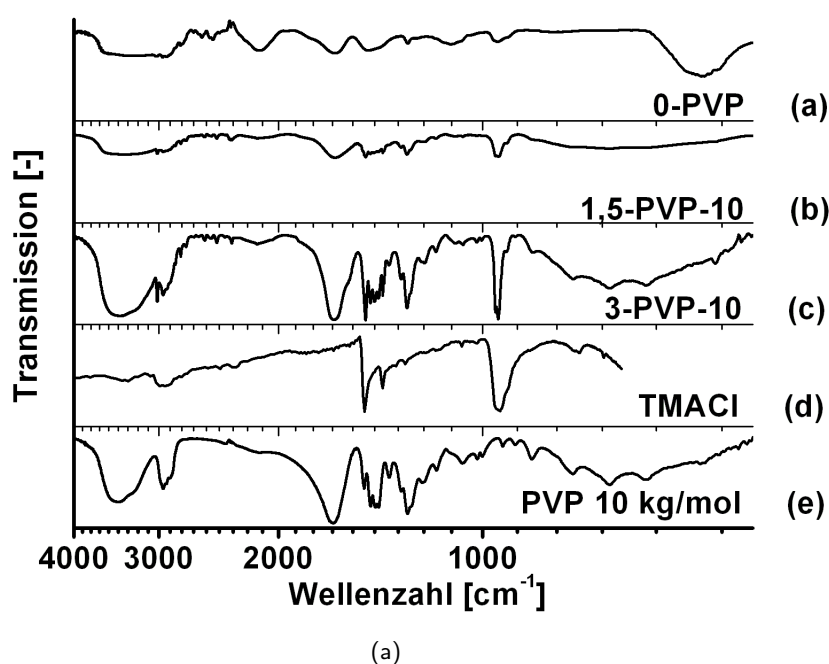


Abbildung 5.4: IR-Spektren getrockneter Kolloide, die unter Variation der PVP-Menge hergestellt wurden (a - c) sowie IR-Spektrum von TMACI (d, entnommen aus [425]) und reinem PVP (e,  $M_{PVP} = 10$  kg/mol; alle Substanzen außer d wurden als KBr-Preßling verarbeitet).

Im Hinblick auf die wissensbasierte Synthese von Palladium(hydr-)oxidkolloiden konnten die aus den geschilderten Experimenten gewonnenen Erkenntnisse wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die an den Endgruppen der PVP-Moleküle vorliegenden Struktureinheiten sind mit hoher Wahrscheinlichkeit Hydroxylgruppen.

2. PVP ist vermutlich partiell irreversibel an die Oberfläche der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikel gebunden.
3. Die Oberflächen der PVP-freien und PVP-haltigen Kolloide enthalten keine Strukturmerkmale von Pd(II)-Oxid; die Präsenz von  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  ist wahrscheinlich.
4. Die naheliegende Koordination von PVP an die  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikel über die Lactam-Gruppe konnte aufgrund adsorbierten Wassers nicht zweifelsfrei bestätigt werden.
5. Die  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikel sind neben PVP auch von Tetramethylammoniumchlorid (TMACl) umgeben, dessen Exposition mit dem PVP/Metall-Verhältnis korreliert.
6. Vermutlich bewirkt die Gegenwart von PVP also eine Extrusion von in der Volumenphase der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikel eingeschlossenen Tetramethylammoniumkationen, was bei der Beurteilung des Einflusses anwesender Stickstoff-Funktionalitäten auf das katalytische Verhalten in der Alkinhydrierung berücksichtigt werden muß.

### 5.1.4 Wie beständig sind die (Hydr-) Oxidkolloide unter Hydrierbedingungen?

Die zuvor beschriebene Möglichkeit einer irreversiblen Adsorption von PVP auf der Partikeloberfläche warf die Frage auf, ob die Monodispersität der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide möglicherweise durch eine (für eine Flüssigphasenhydrierung nachteilige) Versiegelung der aktiven Zentren erkaufte worden sein könnte. Wäre dies nicht der Fall, müßte in diesem Zusammenhang ebenso geklärt werden, ob und in welchem Zeitraum unter diesen Bedingungen eine Reduktion der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Spezies zum metallischen Zustand eintritt, welche die Beurteilung von Aktivitätsmessungen (hier der Messung der Wasserstoffverbrauchsrate bei Hydrierung eines einfachen Substrats) potentiell erschweren oder verfälschen würde. Für die noch nicht immobilisierten Kolloide sollten Reduktionsversuche mit Wasserstoff in wässriger Lösung unter Normalbedingungen bei gleichzeitiger *ex-situ*-UV-VIS-Spektroskopie hierüber Aufschluß geben. Die in den Reduktionsversuchen in 100 mL wässriger Lösung eingesetzte Kolloidmenge (2.35 mmol Pd) entspricht hierbei einer Suspension von 5 g eines 5 Ma.-%igen Katalysators.

Wie die rasche Abnahme der für die Oxidkolloide typischen, breiten Bande bei 280 nm und die Entstehung einer mit der Wellenlänge monoton auslaufenden Plasmonenbande deutlich machte, wurde die Reduktion des  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloids zu einem metallischen Pd-Kolloid nicht durch die Anwesenheit von PVP behindert (Abb. 5.5 a). Im Gegenzug trat bei Einsatz des ungeschützten Kolloids  $\text{Pd}_{\text{Koll}}^*\text{-0PVP}$  bereits nach wenigen Sekunden Koagulation ein. Der während der Reduktion von  $\text{Pd}_{\text{Koll}}^*$ -Basis von  $(1.9 \pm 0.4)$  nm auf  $(4.2 \pm 1.7)$  nm zunehmende mittlere Partikeldurchmesser verdeutlichte, dass das metallische Kolloid weit weniger



## 5 Ergebnisse und Diskussion

als das (hydr-) oxidische gegen Agglomeration geschützt ist, mithin bei der Katalysatorpräparation also ein Immobilisierungsschritt einem eventuellen Reduktionsschritt vorangestellt werden sollte.

Weiterhin wurde deutlich, dass die Reduzierbarkeit der Kolloide nicht durch die Kettenlänge des Polymers beeinflusst wurde, da in allen Fällen Stationarität der UV-Absorption bei 590 nm nach der gleichen Reduktionszeiten erreicht wurde (Abb. 5.5 b). Dagegen verkürzte sich die Reduktionszeit bei Verdopplung der PVP-Menge von 1.5 auf 3 Äquivalente deutlich von 12 min auf 8 min, was auf einer erhöhte Reaktivität des mit 3 Äquivalenten PVP stabilisierten Kolloids bzw. auf eine erleichterte Zugänglichkeit dieser Partikel für Wasserstoff hinwies. Dieser zunächst kontraintuitive Befund ist mit hoher Wahrscheinlichkeit durch den mit steigendem PVP/Metall-Verhältnis ( $N$ ) abnehmenden Partikeldurchmesser zu erklären ( $d_{TEM}^* [Pd_{Koll}^*-0.75PVP] = (2.6 \pm 0.7) \text{ nm}$ ,  $d_{TEM}^* [Pd_{Koll}^*\text{-Basis}] = (1.9 \pm 0.4) \text{ nm}$ ), der einer Vergrößerung der exponierten  $PdO_xH_y$ -Oberfläche gleichzusetzen ist. Zudem war fraglich, ob eine Zunahme von  $N$  automatisch eine Vergrößerung der die Partikel umgebenden Polymerhülle nach sich zieht. Die mit steigendem  $N$  abnehmende Partikelgröße führte während der Wasserstoffbehandlung zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, mutmaßlich infolge einer gesteigerten Konzentration temporär auftretender reduzierter Pd-Cluster. Deren erhöhte Konzentration war gleichzeitig dafür verantwortlich, dass nach Agglomeration ein Kolloid mit vergrößertem mittleren Durchmesser und verbreiteter Größenverteilung resultierte ( $d_{TEM}^* [Pd_{Koll}^*\text{-Basis}]_{reduziert} = (4.2 \pm 1.7) \text{ nm}$ ,  $d_{TEM}^* [Pd_{Koll}^*\text{-3PVP}]_{reduziert} = (4.7 \pm 2.0) \text{ nm}$ ). Dagegen konnte von Didillon *et al.* eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers im Falle *immobilisierter*, unstabilisierter Palladiumoxidkolloide nicht bestätigt werden, was nach dessen Aussage mit solchen theoretischen Überlegungen in Einklang steht, die für oxidische und metallische Pd-Partikel gleiche Partikeldurchmesser bei gleicher Anzahl von Pd-Atomen vorhersagen [167]. Der Vergleich mit den PVP-stabilisierten Kolloiden zeigt hauptsächlich, dass die Immobilisierung auf einem Träger ein oxidisches Palladiumkolloid weit effektiver gegen Agglomeration infolge Reduktion zu stabilisieren vermag als ein in Lösung zugesetztes Polymer.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

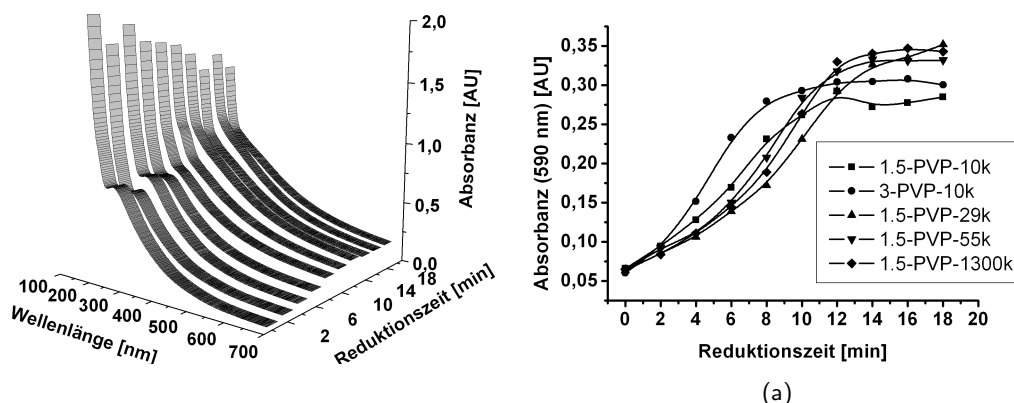


Abbildung 5.5: Reduktionsverlauf der wässrigen  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide (100 mL-Portionen à 2.35 mmol Pd) mit Wasserstoff bei Normaldruck und Raumtemperatur. (a) Zeitlicher Verlauf der UV-VIS-Spektren während der Reduktion eines mit 1.5 Äquivalenten PVP ( $M_{\text{PVP}} = 10 \text{ kg/mol}$ ) hergestellten Kolloids; die für die oxidischen Kolloide typische 280 nm-Bande nahm in ihrer Intensität zugunsten einer breiten Plasmonenbande ab. (b) Zeitlicher Verlauf der Absorption bei 590 nm für Kolloide, die unter Variation der PVP-Menge und -Kettenlänge hergestellt wurden.

Im Hinblick auf die wissensbasierte Synthese von Palladium(hydr-)oxidkolloiden konnten die aus den geschilderten Experimenten gewonnenen Erkenntnisse wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die Reduzierbarkeit der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide wird in wässriger Lösung durch die Anwesenheit von PVP nicht negativ beeinflusst.
2. Unter Normalbedingungen kann die 5 g eines 5 Ma.%igen Katalysators entsprechende  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Menge innerhalb von 10-12 min vollständig zum metallischen Kolloid reduziert werden.
3. Eine Steigerung des PVP/Metall-Verhältnisses ( $N$ ) zieht durch die in gleicher Richtung fallende Partikelgröße eine Verkürzung der Reduktionszeit nach sich.
4. Während des Reduktionsprozesses wird der mittlere Durchmesser der Kolloidpartikel mehr als verdoppelt; mithin vermag auch die maximal eingesetzte PVP-Menge ( $N = 3$ ) ein metallisches Kolloid schlechter zu stabilisieren als ein entsprechendes (Hydr-) Oxidkolloid.

Nachdem in den bisherigen Abschnitten Herstellung und Eigenschaften der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide intensiv untersucht worden waren, sollte im nächsten Schritt das Immobilisierungsverhalten der Kolloide betrachtet sowie Eigenschaften und Zusammensetzung der nach Immobilisierung erhaltenen Katalysatoren charakterisiert werden.

## 5.2 Immobilisierung und Nachbehandlung PVP-stabilisierter $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide

### 5.2.1 Welche Trägermaterialien sollten für die Immobilisierung verwendet werden?

Wie in den Abschnitten 2.3.2.4 und 2.3.2.5 dargelegt wurde, kann bei der heterogen katalysierten Hydrierung von Alkinen die erzielbare Selektivität zu cis-Alkenen in den meisten Fällen durch die Verwendung basischer Trägermaterialien möglichst geringer Porosität maximiert werden. Eine zur Auswahl der Trägermaterialien nötige Quantifizierung dieser Eigenschaften kann über die BET-Oberfläche und das Porenvolumen (für die Porosität, ermittelbar aus Physisorptionsmessungen) bzw. über den sich in einer wässrigen Suspension des Trägers einstellenden pH-Wert erfolgen.

Im Hinblick auf eine das Immobilisierungsverhalten beeinflussende elektrostatische Wechselwirkung zwischen  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloid und Träger war in dieser Arbeit darüberhinaus eine Charakterisierung des Ladungszustandes Letzterer von Interesse, welche anhand einer mit dem Suspensions-pH-Wert eng verwandten Größe, des sog. *point of zero charge* (PZC), erfolgen kann.<sup>4</sup> Dieser charakterisiert jenen pH-Wert einer Suspension des Trägermaterials, an dem dessen Oberfläche elektrische Neutralität aufweist (s. auch Abschnitt 2.1.2.2, S. 12). Dies kann im Falle von auf der Oberfläche von Oxidträgern dominierenden OH-Gruppen leicht anhand der Protonierungs- / Deprotonierungsgleichgewichte erklärt werden (Abb. 5.6 a). Elektrische Oberflächenneutralität ist bei einem solchen pH-Wert gegeben, bei dem alle OH-Gruppen in nichtprotonierter bzw. nichtdissoziierter Form vorliegen bzw. bei identischer Oberflächenkonzentration dieser entgegengesetzt geladenen Einheiten. Unterhalb des PZC führt die vermehrte Protonierung der OH-Gruppen zu einer positiven, darüber infolge vermehrter Dissoziation zu einer negativen Oberflächenladung. Wie in Abb. 5.6 b am Beispiel von  $\text{TiO}_2$  gezeigt, kann der PZC durch Suspendieren eines Trägers in Lösungen verschiedener Start-pH-Werte ermittelt werden. Eine Auftragung des nach Gleichgewichtseinstellung erhaltenen End-pH-Werts der Suspensionen gegen ihren Start-pH liefert eine Kurve mit Sattelpunkt, dessen Ordinate den PZC darstellt (s. Abschnitt 4.3.4). Die starke Abhängigkeit des PZC von den Oberflächeneigenschaften eines Trägers verdeutlicht sich darin, dass dieselbe Modifikation eine Substanz allein aufgrund unterschiedlicher Herkunft bzw. Herstellungsweise deutliche PZC-Abweichungen bei Variation von Chargen aufweisen kann [426–429].

<sup>4</sup>Die Bedeutung des PZCs für die Kolloidimmobilisierung offenbart sich am deutlichsten in der mangelhaften Immobilisierbarkeit (zumeist negative Oberflächenladung aufweisender) Goldkolloide auf (durch einen sehr niedrigen PZC gekennzeichneten)  $\text{SiO}_2$ -Trägern.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der geschilderten Sachverhalte war es naheliegend, dass die genannten Kriterien erfüllende und im Lindlar-Katalysator enthaltene Calciumcarbonat auch für die Immobilisierung der hier beschriebenen  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide zu verwenden (Tab. 5.3, Eintrag 1); zusätzlich wurden zur Verifizierung dieser Gesetzmäßigkeit mit  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weitere oxidische Träger abweichender Acidität und BET-Oberfläche ausgewählt (Einträge 2 - 4), die zusätzlich den Vorteil bieten sollten, durch geringere Bezugspreise die Herstellkosten des Katalysators zu minimieren.

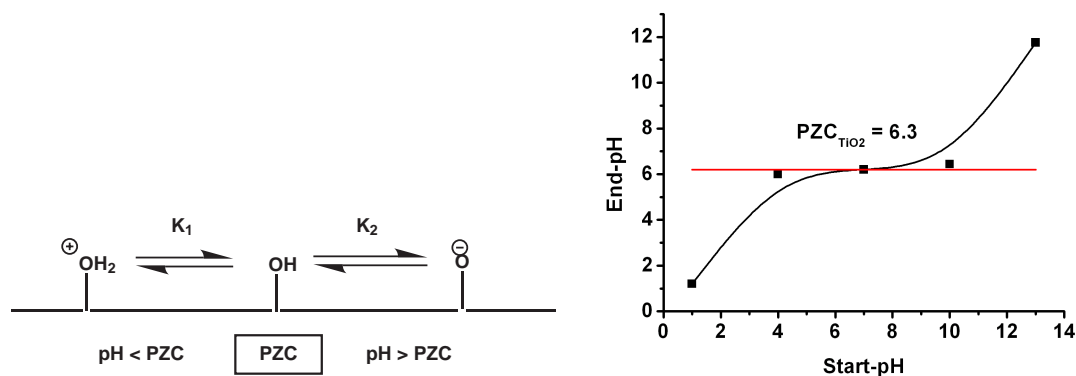


Abbildung 5.6: (a) (De-) Protonierungsgleichgewichte an Hydroxylgruppen tragenden Oberflächen, (b) Auftragung zur Bestimmung des *point of zero charge* (PZC) eines Trägermaterials am Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten  $\text{TiO}_2$  (s. auch Tab. 5.3).

Wie in Abschnitt 2.1.2.2 auf Seite 12 dargelegt wurde, zeichnen sich Aktivkohlen gegenüber Oxidträgern neben ihrem geringeren Preis vor allem durch eine einfache Wiedergewinnung des Edelmetalls bei Aufarbeitung der Katalysatoren aus. Nachteilig für die reproduzierbare Herstellung von Katalysatoren definierter Eigenschaften ist dagegen die Gewinnung der Aktivkohlen aus pflanzlichen Rohstoffen, die oftmals eine hohe Variationsbreite der Oberflächeneigenschaften nach sich zieht. Eine Möglichkeit zur Charakterisierung einer Kohleoberfläche bietet die sog. Böhm-Titration [59], die durch Behandlung des Trägers mit unterschiedlich starken Basen und eine Rücktitration der freien Base eine Quantifizierung der auf der Oberfläche vorliegenden sauren funktionellen Gruppen (v.a. von Phenolen, Lactonen und Carbonsäuren) erlaubt (s. Abschnitt 2.1.2.2). Analog kann die Oberflächendichte basischer Gruppen durch Säurebehandlung ermittelt werden (Tab. 5.3, Einträge 5 - 9).

Die im Zuge dieser Arbeit hergestellten  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide sollten durch ihre beschriebene Stabilität die Möglichkeit bieten, Unterschiede zwischen einzelnen Kohle-Qualitäten im fertigen Katalysator zu nivellieren und so den Weg zu günstigen, leicht aufzuarbeitenden Alternativen zum Lindlar-Katalysator zu eröffnen. Die (durch die Dicke der PVP-Hülle bedingte) geringe

Porengängigkeit der Kolloide versprach zudem, den aus der hohen Porosität von Kohleträgern erwachsenden Nachteil einer stofftransportbedingten Minimierung der Alken-Ausbeute (s. Abschnitt 2.3.2.5, S. 64) zu umgehen. Neben den genannten oxidischen Materialien wurde mit Kohle A ein pH-neutraler Träger geringer Oberflächendichte funktioneller Gruppen ausgewählt und als Standard-Träger in den meisten Katalysator-Präparationen verwendet (Eintrag 5; s. auch Tab. 4.1, S. 73). Zur Untersuchung der Effekte von Basizität und funktioneller Gruppen auf das Verhalten bei Kolloidimmobilisierung und in der katalytischen Alkinhydrierung wurden zusätzlich die drei unterschiedlich funktionalisierten, ausgesprochen basischen Kohlen B, C und D (Einträge 6 - 8) sowie die deutlich saure Kohle E (Eintrag 9) betrachtet.

Die dargelegte Vielfalt funktioneller Gruppen auf Kohleoberflächen ließ ein komplexes Sorptionsverhalten von PVP bzw. PVP-umhüllter  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide vermuten. Im nächsten Schritt sollte daher die Adsorption von PVP am Beispiel von Kohle A exemplarisch untersucht werden.

Tabelle 5.3: Chemische und textuelle Oberflächeneigenschaften der verwendeten Trägermaterialien. PZC: *point of zero charge*;  $S_{\text{BET}}$ : BET-Oberfläche;  $V_P$ : Porenvolumen;  $d_P$ : Porendurchmesser;  $n_i$ : Dichte funktioneller Gruppen auf der Oberfläche von Kohleträgern; B: Basen, P: Phenole, L: Lactone, C: Carbonsäuren. n.b.: nicht bestimmt.

Eintrag	Träger	PZC	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_P$ [mL/g]	$d_P$ [nm]	n [mmol/g]				
						$n_{\text{gesamt}}$	$n_B$	$n_P$	$n_L$	$n_C$
1	CaCO <sub>3</sub>	9.2	10	n.b.	n.b.	-	-	-	-	-
2	TiO <sub>2</sub>	6.3	52	0.6	35.5	-	-	-	-	-
3	SiO <sub>2</sub>	6.1	178	1.9	1.3	-	-	-	-	-
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.6	266	1.2	7.4	-	-	-	-	-
5	Kohle A	7.3	1090	1.2	1.4	6,5	3,1	1,4	1,0	1,0
6	Kohle B	9.8	1009	1.2	n.b.	12,5	9,2	0,5	2,7	0,0
7	Kohle C	10.2	1200	0.7	n.b.	13,3	6,8	4,1	1,6	0,8
8	Kohle D	9.7	1060	1.1	n.b.	12,4	9,8	0,8	1,8	0,0
9	Kohle E	5.4	1506	1.9	1.4	10,5	3,3	3,7	2,0	1,5

## 5.2.2 Wie wechselwirkt PVP mit der Trägeroberfläche?

Ein prägendes Merkmal des in dieser Arbeit beschriebenen Verfahrens zur Präparation von Palladiumkatalysatoren ist die Wechselwirkung des wasserlöslichen Polymers PVP mit oxidischen (Stabilisierung der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Nanopartikel sowie Immobilisierung) bzw. Kohle-Oberflächen (Immobilisierung). Für ein Verständnis der Abhängigkeit der Katalysatoreigenschaften (insbesondere der Metallbeladung) von den Immobilisierungsbedingungen und in Folge für deren zielgerichtete Auswahl / Eingrenzung ist daher eine qualitative und quantitative Be-

## 5 Ergebnisse und Diskussion

schreibung des Adsorptionsvorgangs von PVP auf dem Trägermaterial wünschenswert, insbesondere im Hinblick auf die Qualität des eingesetzten PVP-Stabilisators sowie auf die notwendige Immobilisierungstemperatur und -dauer. Nachdem in Abschnitt 5.1.3 bereits Hinweise auf die partiell irreversible Adsorption von PVP auf Oxidoberflächen erhalten wurden, sollte nun ein vertiefter Einblick in das Adsorptionsverhalten auf Aktivkohlen gewonnen werden, deren im vorigen Abschnitt beschriebene Vielfalt funktioneller Gruppen auf ein komplexes Sorptionsverhalten schließen ließ.

Eine Bestimmung der zeitlichen Abhängigkeit der Trägerbeladung (adsorbierte Menge PVP pro Gramm Kohle A) nach dem in Abschnitt 4.3.3 (S. 75) beschriebenen Verfahren ließ erkennen, dass in einem Konzentrationsbereich von 5 bis 20 mg/mL PVP ( $M_{PVP} = 10 \text{ kg/mol}$ ) und bei 50°C bereits nach ca. 10 min über 90 % des im stationären Zustand adsorbierten PVPs auf der Kohle-Oberfläche immobilisiert waren; eine Verlängerung der Immobilisierungsdauer über eine Dauer von 30 min führte nur zu einer marginalen Erhöhung der Beladung (Abb. 5.7 a; die den Diagrammen zugrundeliegenden Primärdaten sind in Tab. 7.1 bis 7.3 auf S. 166 aufgeführt). Weiterhin wurde deutlich, dass eine unter den gewählten Bedingungen nicht überschreitbare Maximalbeladung des Trägers (ca. 230 mg/g) erst ab einer PVP-Konzentration von 25 mg/mL erreicht wird. Trotz des mit steigender PVP-Konzentration sinkenden Immobilisierungsgrades (Quotient immobilisierte PVP-Menge / eingesetzte PVP-Menge) konnte bei Ausgangskonzentrationen  $< 10 \text{ mg/mL}$  ca. 94 % des eingesetzten PVPs auf dem Träger abgeschieden werden. Unter der Voraussetzung, dass die von PVP umhüllten  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Nanopartikel ein vergleichbares Adsorptionsverhalten wie reines PVP zeigen (die PVP-Konzentration in den Kolloiden betrug maximal 7.8 mg/mL bei  $N = 3$ ) und keine Beeinflussung durch elektrostatische Effekte eintritt, konnte unter den gewählten Bedingungen eine vollständige Immobilisierung erwartet und die Immobilisierungszeit für PVP-stabilisierte  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide folglich auf 30 min beschränkt werden. Dieser Wert wurde für alle beschriebenen Katalysatoren unverändert belassen.

Unter der Annahme, dass sich die für verschiedene Temperaturen gemessenen Adsorptionsisothermen durch das Modell einer Langmuir-Adsorption beschreiben lassen, kann durch eine Linearisierung gemäß Gleichung 5.2 die Sättigungbeladung  $B_{Sätt}$  aus dem Ordinatenabschnitt sowie die Adsorptionsgleichgewichtskonstante  $K_{ads}$  aus der Steigung einer Auftragung von  $c_E/B$  gegen  $c_E$  erhalten werden (Abb. 5.7 b).

$$\frac{c_E}{B} = \frac{1}{B_{Sätt}} \cdot c_E + \frac{1}{B_{Sätt} \cdot K_{ads}} \quad (5.2)$$

## 5 Ergebnisse und Diskussion

$$\ln K_{ads} = \ln K_{ads,0} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (5.3)$$

Im Zuge einer Arrhenius-Auftragung der Gleichgewichtskonstanten gemäß Gleichung 5.3 konnten die ermittelten Datenpunkte nur unter Akzeptanz niedriger Korrelationsfaktoren durch eine Geradenfunktion angepaßt werden (Abb. 5.7 c). Daher wurden die Grenzfälle hoher (Temperaturintervall 50-80°C) und niedriger (0-30°C) Adsorptionstemperatur getrennt betrachtet, und die in diesem Temperaturbereich aus den Sekanten ermittelten Adsorptionsenthalpien in Abhängigkeit von der PVP-Molmasse aufgetragen (Abb. 5.7 d). Dabei wurde deutlich, dass zur Ermittlung der optimalen Adsorptionstemperatur (ausgedrückt über eine minimierte Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{ads}$ ) auch die Molmasse bzw. Kettenlänge des verwendeten PVPs miteinbezogen werden mußten. Demnach kann hochmolekulares PVP bevorzugt bei niedrigen Temperaturen, niedermolekulares PVP dagegen bei hohen Temperaturen effektiv auf dem Kohleträger A immobilisiert werden, was auf einen Wechsel im Mechanismus bzw. Ort der Adsorption auf der Kohleoberfläche schließen läßt. Unter Einbeziehung des mit steigender PVP-Molmasse fallenden Endgruppenanteils (2 / (Monomere pro Polymer), s. Tab. 5.1, S. 89) sowie der Beobachtung, dass die Viskosität der Polymerlösungen mit fallender Temperatur und steigender PVP-Molmasse zunimmt, kann dieses Verhalten wie folgt interpretiert werden: Bei niedrigen Temperaturen vollzieht sich die Adsorption langer PVP-Moleküle über eine Wasserstoffbrückenbildung zwischen den polaren Funktionalitäten der äußeren Kohleoberfläche und dem Lactam-Stickstoff bzw. der Carbonylgruppe des Pyrrolidon-Rings; eine Temperaturerhöhung bewirkt den Bruch dieser Bindungen (bzw. erschwert die Adsorption). Mit abnehmender Kettenlänge nimmt der Anteil Endgruppen bzw. OH-Funktionalitäten [415] tragender Monomere im PVP-Molekül zu; der Anstieg von  $\Delta H_{ads}$  läßt auf eine deutlich schlechtere Wechselwirkung dieser Endgruppen mit der Kohleoberfläche schließen. Gleichzeitig war bei niedrigen Temperaturen auch nach längerer Adsorptionszeit weiterhin ein (wenn auch sehr langsamer) Anstieg der Beladung zu verzeichnen, der auf eine (im Vergleich zum ersten, auf Oberflächenadsorption hindeutenden Abschnitt) langsamere Diffusion des PVPs in die Kohleporen hinweist (Abb. 5.7 e); zudem konnten auch im ersten Schritt nur geringere Beladungen erzielt werden. In Einklang mit einer Erniedrigung von  $\Delta H_{ads}$  mit steigender Temperatur für  $M_{PVP} = 10$  kg/mol wurde der Diffusionsprozess bei Temperaturerhöhung beschleunigt. Dieser generell bei Temperaturerhöhung auftretende Zugewinn an effektiv für die PVP-Moleküle erreichbarer Oberfläche konnte jedoch die im Vergleich zu langen ( $M_{PVP} = 1300$  kg/mol) PVP-Ketten bei niedriger Temperatur schlechtere Oberflächen-Wechselwirkung nicht aufwiegen, erkennbar an der immer noch positiven Adsorptionsenthalpie. Der bei hoher Temperatur mit Verlängerung der Ketten beobachtba-

## 5 Ergebnisse und Diskussion

re weitere Anstieg der Adsorptionseenthalpie verdeutlichte eine immer schlechtere Wechselwirkung der PVP-Moleküle mit der Kohleoberfläche. Da der Anteil Endgruppen tragender Monomere hierbei abnimmt, konnte davon ausgegangen werden, dass bei hohen Temperaturen die Wechselwirkung mit der Kohleoberfläche nun von den terminalen OH-Gruppen der PVP-Ketten ausgeht; denkbar ist eine Bildung von Wasserstoffbrücken mit den lactonischen, phenolischen oder Carbonsäure-Gruppen der Oberfläche von Kohle A.

Lediglich für eine PVP-Molmasse bzw. -Konzentration und Adsorptionstemperatur wurde der Effekt einer pH-Variation auf die erzielbare Beladung untersucht (Abb. 5.7 f). Die bei Änderung des pH-Werts von 8 auf einen Wert von 3.5 beobachtete Zunahme der immobilisierbaren PVP-Menge bestätigte hierbei die von Rahaman [430] an nanokristallinem  $\text{CeO}_2$  erhaltene Tendenz einer Vervielfachung der PVP-Beladung mit sinkendem pH-Wert.

Die aus den Adsorptionsversuchen ermittelten Sättigungsbeladungen nahmen für alle Immobilisierungstemperaturen mit zunehmender PVP-Molmasse ab. Der mit der PVP-Molmasse und der Sättigungsbeladung über die Beziehung  $B_{\text{sätt}} = k \cdot M_{\text{PVP}}^\alpha$  verknüpfte Adsorptionindex  $\alpha$  (s. Abschnitt 2.1.3) nimmt folglich negative Werte an. Auf Basis dieser (ursprünglich für lyophile Metalloberflächen definierten) Kennzahl ließ sich daher keine Aussage über die Adsorptionsgeometrie von PVP auf der Kohleoberfläche treffen, da lediglich für positive Werte von  $\alpha$  Modelle für die Orientierung eines Polymermoleküls zur Oberfläche existieren (s. Seite 21).



## 5 Ergebnisse und Diskussion

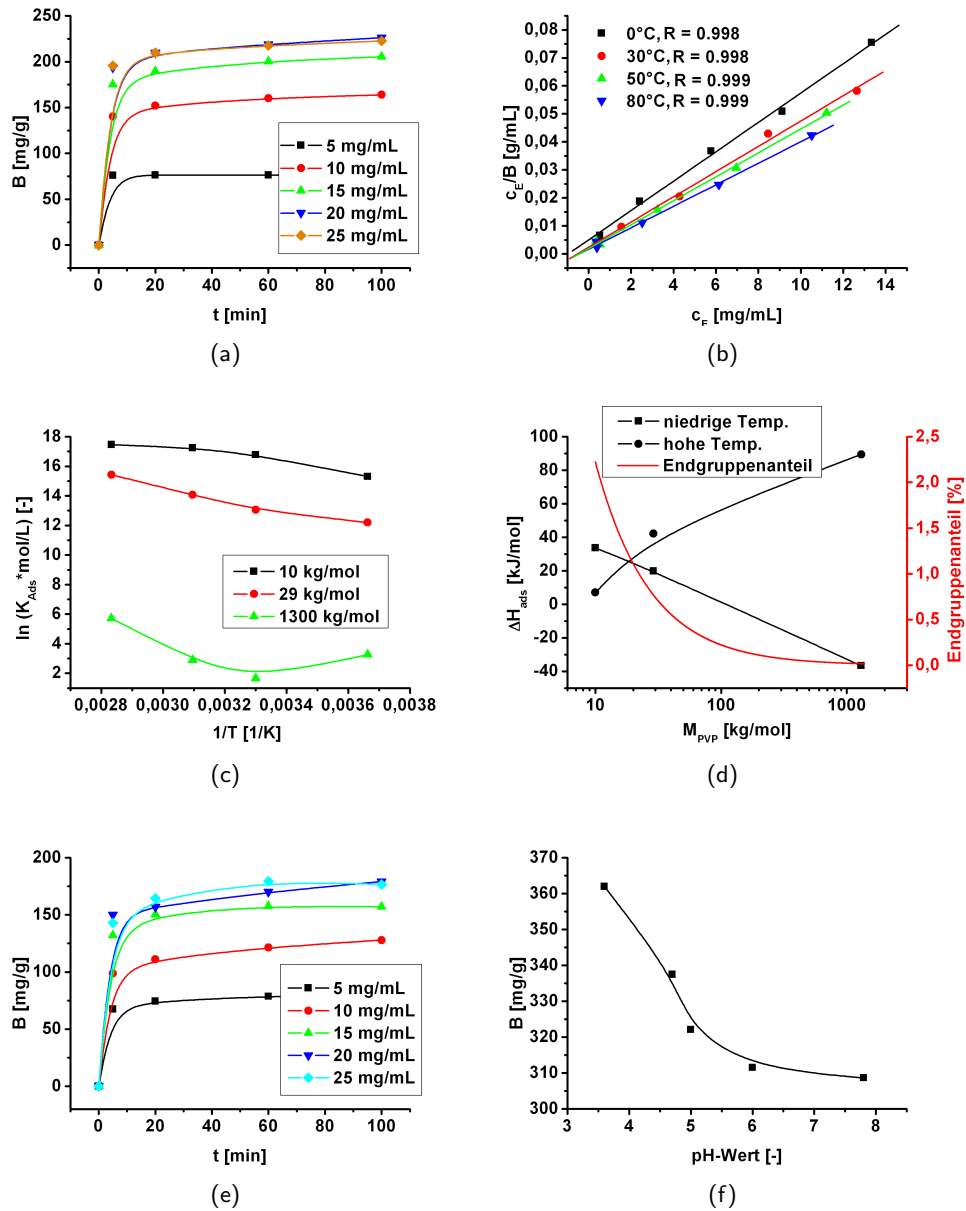


Abbildung 5.7: Adsorptionsuntersuchungen von PVP an Kohle A. (a): Beladungs-Zeit-Diagramme mit der Start-Konzentration als Parameter ( $M_{\text{PVP}} = 10$  kg/mol,  $T = 50$  °C; Meßwerte verbunden durch B-Spline-Kurve), (b): linearisierte Langmuir-Adsorptionsisothermen mit der Temperatur als Parameter ( $M_{\text{PVP}} = 10$  kg/mol; Meßwerte durch Gerade verbunden; Korrelationsfaktoren im Diagramm), (c) Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpien mit der PVP-Molmasse als Parameter, (d): Auftragung der aus (c) ermittelten Adsorptionseenthalpien für die Grenzfälle hoher und niedriger Temperaturen gegen die PVP-Molmasse (Meßwerte verbunden durch B-Spline-Kurve), (e): Beladungs-Zeit-Diagramme mit der Start-Konzentration als Parameter ( $M_{\text{PVP}} = 10$  kg/mol,  $T = 0$  °C; Meßwerte verbunden durch B-Spline-Kurve), (f): Abhängigkeit der Beladung vom pH-Wert der PVP-Lösung ( $M_{\text{PVP}} = 10$  kg/mol; Meßwerte verbunden durch B-Spline-Kurve).

Im Hinblick auf die wissensbasierte Synthese von Palladium(hydr-)oxidkatalysatoren auf Kolloid-Basis konnten die aus den geschilderten Experimenten gewonnenen Erkenntnisse wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Der Mechanismus der Adsorption von PVP auf Kohle A ist sowohl von der Molmasse des Polymers als auch von der Temperatur abhängig.
2. Die Immobilisierbarkeit von PVP auf Kohle A steigt
  - a) für kurze Polymerketten mit zunehmender Temperatur (leichtere Überwindung der Diffusionsbarriere) und
  - b) für lange Polymerketten mit abnehmender Temperatur (Verhinderung des Bruchs von H-Brücken zwischen der Kohleoberfläche und (Lactam-Gruppen) der Polymerkette).
3. PVP der Molmasse 10 kg/mol kann aus Lösungen, deren Konzentration jene der bisher beschriebenen  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide einschließt, bei  $T_{\text{Immo}} = 50\text{ °C}$  bereits innerhalb von  $t_{\text{Immo}} = 30\text{ min}$  nahezu quantitativ (94 %) auf Kohle A immobilisiert werden.
4. Die hiermit festgelegten Bedingungen für die Kolloidimmobilisierung sollten auch für die unter Kettenlängenvariation hergestellten Kolloide beibehalten werden, um in diesem Zuge die Übertragbarkeit des Adsorptionsverhaltens auf die von PVP umhüllten Kolloidpartikel zu überprüfen. Hierbei sollte bei konstanter  $T_{\text{immo}}$  von 50 °C eine Abnahme der Metallbeladung der Katalysatoren zu beobachten sein.
5. Da trotz der für die freien Kolloide nachgewiesenen Temperaturstabilität eine Beeinflussung der Kolloideigenschaften während einer thermischen Belastung durch die Gegenwart des Trägers nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde das Kolloid  $\text{Pd}_{\text{Koll}}^*$ -Basis zusätzlich bei einer erniedrigten (30 °C) und erhöhten (70 °C) Temperatur auf Kohle A immobilisiert (siehe folgender Abschnitt).

### 5.2.3 Wie liegt $\text{PdO}_x\text{H}_y$ nach Immobilisierung im Katalysator vor?

In der vorliegenden Arbeit konnten erstmals (PVP-stabilisierte)  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide nicht nur hergestellt, sondern auch auf verschiedenen Trägermaterialien immobilisiert werden. Hierzu wurden gemäß der in den vorangegangenen Abschnitten definierten Parameter die in Tab. 5.4 gelisteten 28 Katalysatoren durch Generierung und Immobilisierung von Kolloiden hergestellt (Zielbeladung der Katalysatoren: 5 Ma.% Pd).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.4: Übersicht über die durch Generierung und Immobilisierung von  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloiden hergestellten Katalysatoren.

Kolloid-...	Parameter		Katalysatoren (in Klammern: Wert des Parameters)
Erzeugung	PVP/Metall-Verhältnis	$N$ [-]	$\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-0PVP}$ (0), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-0.75PVP}$ (0.75), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Basis}$ (1.5), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-3PVP}$ (3)
	PVP-Molmasse	$M_{\text{PVP}}$ [kg/mol]	$\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Basis}$ (10), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-PVP29}$ (29), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-PVP55}$ (55), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-PVP1300}$ (1300)
	Hydrolyse-pH-Wert	$\text{pH}_{\text{Hydr}}$ [-]	$\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-pH6}$ (6), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Basis}$ (7), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-pH8}$ (8), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Immo50}$ (9)
	Base	[-]	$\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Basis}$ (TMAOH), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-LiOH}$ , $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-NaOH}$ , $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-KOH}$ , $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-CsOH}$
	Alterungstemperatur	$T_{\text{Alt}}$ [°C]	$\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Basis}$ (0), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Alt30/60}$ (30), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Alt40/60}$ (40), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Alt50/60}$ (50)
	Alterungszeit	$t_{\text{Alt}}$ [min]	$\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Basis}$ (5), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Alt0/150}$ (150)
Immobilisierung	Immobilisierungs-Temperatur	$T_{\text{Immo}}$ [°C]	$\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Immo30}$ (30), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Immo50}$ (50), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Immo70}$ (70)
	Träger	[-]	$\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Kohle B}$ , $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Kohle C}$ , $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Kohle D}$ , $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Kohle E}$ , $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-SiO}_2$ , $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-TiO}_2$ , $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-CaCO}_3$

Frühere Immobilisierungsversuche von Krein mit Kohleträgern und 0.9 - 2.4 nm großen Kolloiden scheiterten [198], wahrscheinlich aufgrund des dort angewandten, zu großen PVP/Metall-Verhältnisses von bis zu 45, das zu einer kompetitiven Verdrängung der PVP-geschützten Kolloidteilchen durch freies PVP auf der Oberfläche geführt haben könnte. In der Tat zeigte sich im Rahmen dieser Arbeit, dass bereits ein mit  $N = 3$  hergestelltes Kolloid kaum mehr immobilisiert werden kann (starke Braunfärbung der filtrierten Immobilisierungs-Suspension). Mit den hier vorgestellten  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloiden wurden auf Kohle A maximale Metallbeladungen von 4.2 Ma.% erreicht (s. Tab. 7.6 auf Seite 172). Die trotz (nach visueller Beurteilung) vollständiger Kolloid-Adsorption festzustellende Differenz zur angestrebten Beladung von 5 Ma.% ließ sich einerseits durch die (hydr-) oxidische Natur der Kolloid-Partikel erklären und konnte andererseits als ein Indiz für die (partielle) Coadsorption von PVP auf der Katalysatoroberfläche aufgefaßt werden. Es mußte an dieser Stelle offen bleiben, ob es sich hierbei um freies oder eng mit den Kolloidteilchen assoziiertes bzw. diese stabilisierendes PVP handelt (s. hierzu aber Abschnitt 5.2.5).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die bei  $N < 3$  hervorragende Immobilisierbarkeit von PVP-PdO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Kolloiden war nicht nur auf den Träger Kohle A beschränkt; darüberhinaus gelang eine (nach visueller Beurteilung vollständige) Immobilisierung auf weiteren Kohleträgern (Kohle B und D) sowie auf auf oxidischen (SiO<sub>2</sub>-, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, TiO<sub>2</sub>- und CaCO<sub>3</sub>-) Trägern, wobei für beide Trägerklassen ein (wenn auch identischer und geringfügiger) Anstieg des mittleren Partikeldurchmessers ( $d_{TEM}$  [Pd<sub>Koll</sub>-Basis] =  $(2.4 \pm 0.5)$  nm,  $d_{TEM}$  [Pd<sub>Koll</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] =  $(2.4 \pm 0.6)$  nm) gegenüber jenem des freien Kolloids ( $(1.9 \pm 0.4)$  nm) zu verzeichnen war (Abb. 5.8 a und b sowie Tab. 7.6 auf Seite 172), der die Beeinflussung der Kolloidstabilität durch die Gegenwart des Trägers bestätigte (s. auch Abschnitt 5.2.2).

Die unvollständige Immobilisierbarkeit der Kolloide auf den Trägern Kohle C und Kohle E konnte offensichtlich auf ein geringes Porenvolumen (Kohle C) bzw. einen stark sauren PZC (Kohle E) bzw. zurückgeführt werden, wobei nach rein visueller Beurteilung des Adsorptionsgrades das geringe Porenvolumen den Immobilisierungsprozeß deutlich stärker beeinträchtigt.

Somit bestätigten die durchgeführten Beladungsmessungen die folgenden der aus den bisherigen Untersuchungen erwachsenen Hypothesen:

- Bei Absenkung des Hydrolyse-pH-Werts unterhalb eines den zweiten Äquivalenzpunkt charakterisierenden pH-Werts (pH 7) bewirkt die unvollständige Hydrolyse einen Rückgang der erzielbaren Metallbeladung ( $w_{Pd}$  [Pd<sub>Koll</sub>-pH6] = 3.6 Ma.%), der weder mit einer Umladung des Trägers (diese sollte die elektrostatische Wechselwirkung mit dem Kolloid nur verstärken) noch mit einer verminderten Porengängigkeit des Kolloids zu erklären ist ( $d_{hydr}$  bleibt konstant). Es konnte somit gezeigt werden, dass die Immobilisierbarkeit der Kolloidpartikel jene der ionischen Vorläuferverbindung übertrifft.
- Bei konstanter Immobilisierungstemperatur von 50°C wurde in Bestätigung des Adsorptionsmodells aus Abschnitt 5.2.2 mit steigender Molmasse des PVP-Stabilisators ein Rückgang der erzielbaren Metallbeladung von Kohle A beobachtet ( $w_{Pd}$  [Pd<sub>Koll</sub>-PVP29] = 2.9 Ma.%,  $w_{Pd}$  [Pd<sub>Koll</sub>-PVP55] = 1.9 Ma.%,  $w_{Pd}$  [Pd<sub>Koll</sub>-PVP1300] = 1.3 Ma.%).

In Einklang mit der hohen zeitlichen und thermischen Stabilität der freien Kolloide stieg die Partikelgröße auf Kohle A auch bei höheren Immobilisierungstemperaturen von 70°C nur auf  $(2.6 \pm 0.9)$  nm an, ohne einer Agglomeration zu unterliegen (Abb. 5.8 c). Es konnte festgehalten werden, dass (gemäß den durchgeführten HR-TEM-Untersuchungen) alle i. Ggw. von PVP synthetisierten Kolloide die Herstellung von Katalysatoren mit Partikeldurchmessern  $d_{TEM} \leq 3.0$  nm gestatten, während alle PVP-freien Kolloide und die im folgenden zu erläuternden konventionellen Präparationsverfahren für die Referenzkatalysatoren Partikel-

## 5 Ergebnisse und Diskussion

durchmesser  $> 3.0$  nm ergeben (s. Tab. 7.6, S. 172). In Anbetracht des von den Trägern abgedeckten weiten pH- und PZC-Bereichs (Tab. 5.3) sowie des negativen Zetapotentials der Kolloide (Abb. 5.3) konnte eine primär elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kolloiden und Trägern ausgeschlossen und eine dem freien PVP vergleichbare Wechselwirkung über Wasserstoffbrücken angenommen werden.

Im Zuge der in Abschnitt 5.1.2 (S. 90) geschilderten DLS-Untersuchungen wurde deutlich, dass im Falle eines bei  $\text{pH}_{\text{Hydr}} = 7$  hergestellten  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloids eine die Kolloidpartikel umgebende,  $\sim 100$  nm dicke Polymerschicht die Herstellung von Schalenkatalysatoren begünstigen sollte. Wie die LR-TEM-Aufnahmen eines solchen auf Kohle A und  $\text{CaCO}_3$  immobilisierten Kolloids zeigen, war tatsächlich eine hauptsächliche Anlagerung der Kolloidpartikel an die Trägerkornoberfläche zu beobachten (Abb. 5.8 d). Die während der Immobilisierung eintretende bereitwillige Adsorption des PVPs auf dem Träger bedingte durch eine partielle Entfernung von PVP von der Kolloidpartikel-Oberfläche neben der bereits erwähnten Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers jedoch offensichtlich auch eine ungleichmäßige Abscheidung auf der Trägerkornoberfläche (Abb. 5.8 e). Im Hinblick auf die starke Wechselwirkung zwischen PVP und der Kohleoberfläche ergab sich die Frage, ob die von PVP umhüllten Palladiumhydroxidpartikel möglicherweise in der Lage sein könnten, durch Brückenbildung zwischen mehreren Katalysatorkörnern Zwischenkornvolumina zu erzeugen, die sich durch die bekannten Stofftransporteffekte (Abschnitt 2.3.2.5, S. 64) möglicherweise nachteilig auf die Produktausbeute in der selektiven Alkinhydrierung auswirken könnte. Wie jedoch ein Vergleich der Korngrößenverteilung von  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis mit jener des zugrundeliegenden Trägers Kohle A demonstrierte, konnte keine Aggregation der Träger- (bzw. Katalysator-) beobachtet werden (Abb. 5.8 f).

Die in den TEM-Untersuchungen der Kolloide und Katalysatoren sichtbaren  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Nanopartikel zeichneten sich durchweg durch eine ausgeprägte Kristallinität aus, was das Vorliegen einer definierten Phase nahelegte. Die in Abschnitt 5.1.1 erläuterten Betrachtungen zum S-Wert der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide gaben bereits erste Hinweise auf die oxidische Natur der Nanopartikel. Um das Ausmaß eines Kristallwassereinschlusses in die Partikel zu bestimmen bzw. eine Reduktion von  $\text{PdO}_x\text{H}_y$  zu elementarem Palladium durch Einwirkung des PVPs oder des Trägers auszuschließen, können Beugungsmethoden herangezogen werden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

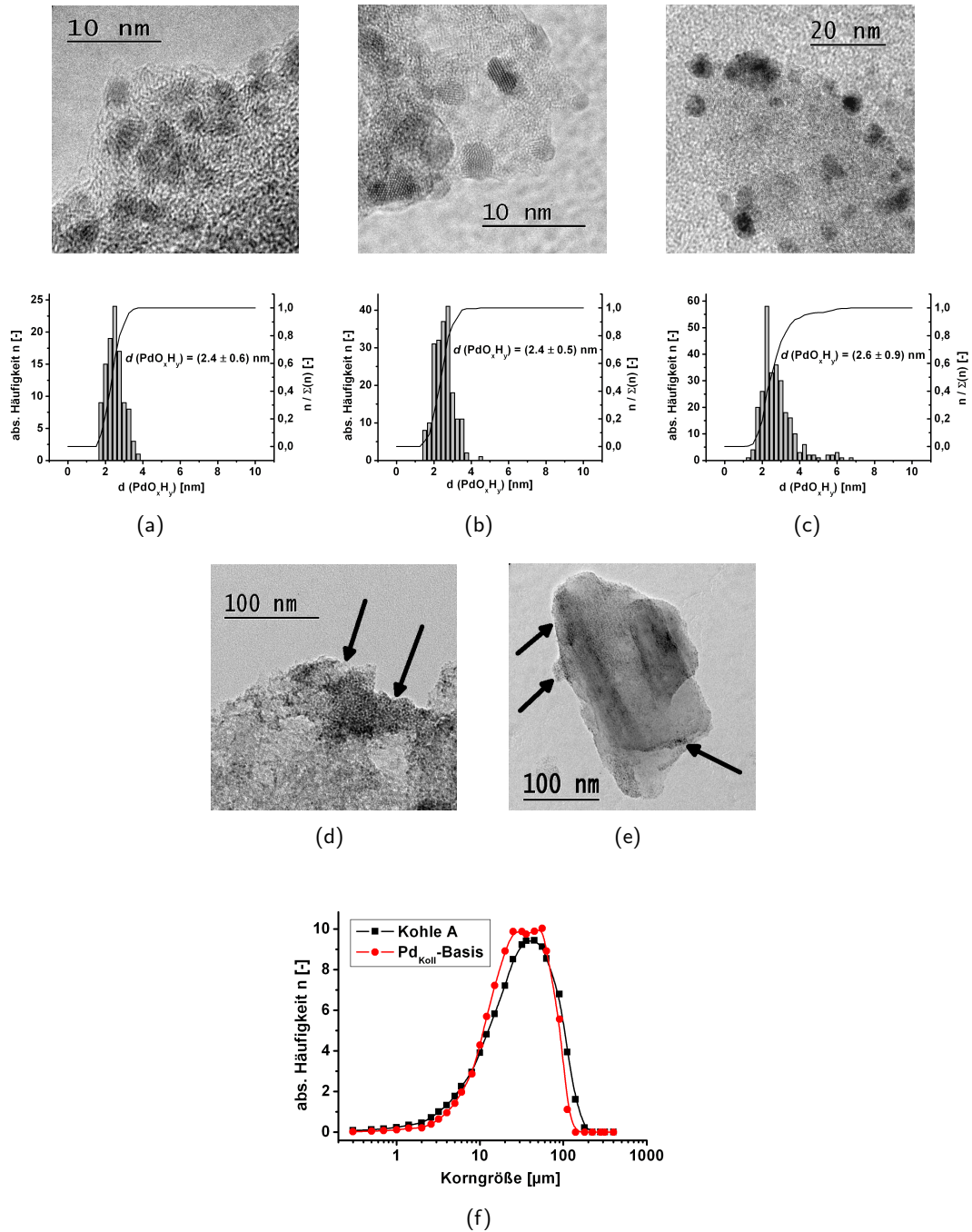


Abbildung 5.8: HR-TEM-Aufnahmen und Partikeldurchmesser-Histogramme von Katalysatoren, die durch Immobilisierung von  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloiden hergestellt wurden:  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis (a),  $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Al}_2\text{O}_3$  (b) und  $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Immo70}$  (c). LR-TEM-Aufnahmen von  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis (d) und  $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-CaCO}_3$  (e) verdeutlichen die bevorzugte Abscheidung der PVP-stabilisierten  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide auf der Trägerkornoberfläche (Bildung von Schalenkatalysatoren in (e) durch Pfeile angezeigt). Die für den Kohleträger A und den daraus abgeleiteten Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis identische Korngrößenverteilung bestätigt, dass der PVP-Stabilisator nicht zu einem Verkleben der Katalysatorkörner führt (f).

Während eine Auswertung von TEM-Elektronendiffraktogrammen (wie beispielsweise auch die einer einfachen Statistik der den HR-TEM-Aufnahmen entnehmbaren Netzebenenabstände) häufig durch Faktoren wie eine unzureichende Kalibrierung der Kameralänge, verbotene oder aus Umwegen resultierende Reflexe bzw. partikelgrößenabhängige Gitterverzerrungen [431] beeinträchtigt werden kann (Abb. 5.9 a), wird die Auswertung von Röntgendiffraktogrammen nanodisperser Systeme mit Dispersionen  $> 40\%$  (bzw. Partikeldurchmessern  $< 4\text{ nm}$ ) nach der Debye-Scherrer-Methode häufig durch eine geringe Intensität und große Breite der Reflexe erschwert. So dominierten im Diffraktogramm des Katalysators  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis breite, auf nanokristalline, turbostratische Kohlenstoff-Domänen hinweisende Reflexe bei  $2\theta = 24.5^\circ$  ([200]-Reflexe senkrecht zu den Graphitebenen orientierter Domänen) und  $2\theta = 43.9^\circ$  ([100]-Reflexe parallel zu den Graphitebenen orientierter Domänen) [432]. Insbesondere der bei  $34.0^\circ$  erscheinende Reflex legte eine Zuordnung zu den [002] bzw. [101]-Reflexen tetragonalen Palladiumoxids (PDF Nr. 88-2434) [433] nahe, während die Gegenwart elementaren Palladiums (PDF Nr. 87-638) [434] ausgeschlossen werden konnte. Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass diese Partikel trotz der resultierenden breiten Reflexe keineswegs als röntgenamorph betrachtet werden dürfen; vielmehr streuen nanometergroße Partikel in den meisten Fällen wie perfekte Einkristalle [435]. Die bisher als  $\text{PdO}_{x\text{H}_y}$  bezeichneten Nanopartikel konnten somit als in Form kleiner Kristallite vorliegendes Palladium(II)oxid,  $\text{PdO}$ , identifiziert werden, das demzufolge während des Prozesses der Immobilisierung und Trocknung aus dem mutmaßlich im Kolloid vorliegenden  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  entstanden ist. Das Resultat steht damit in Einklang mit dem von Simonov *et al.* beschriebenen kohlegetragerten, PVP-freien Systemen, dessen Partikel nach Trocknung ebenfalls aus  $\text{Pd}(\text{II})$ -oxid bestehen [62].

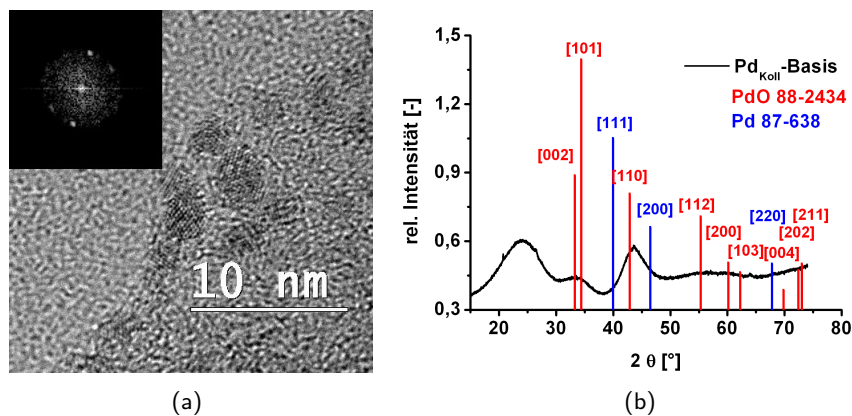


Abbildung 5.9: (a) HR-TEM-Aufnahme und zugehöriges Feinbereichs-Diffraktogramm (Einsatz) von  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis.  
(b) XRD-DFA-Diffraktogramm desselben Katalysators mit Referenz-Reflexen (PDF-Datenbank)

Im Hinblick auf die Charakterisierung der in den Palladium(hydr-)oxidkatalysatoren vorliegenden Palladiumspezies bzw. Nanopartikel konnten die aus den geschilderten Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die vorliegende Arbeit beschreibt erstmals eine universell einsetzbare Methode, hochdisperse, PVP-stabilisierte oxidische Palladiumpartikel auf einer breiten Auswahl von Trägermaterialien zu immobilisieren.
2. Das Adsorptionsverhalten der Palladiumhydroxidkolloide ist dabei in entscheidendem Maß vom angewandten PVP/Metall-Verhältnis abhängig; zu geringe Stabilisatormengen ( $N < 1.5$ ) führen zu einer Verringerung der Dispersität, während zu hohe Mengen ( $N \geq 3$ ) die quantitative Adsorption auf dem Träger stark behindern.
3. Die für die Adsorption verantwortliche Wechselwirkung ist nicht primär elektrostatischer Natur; wie bei freiem PVP (s. Abschnitt 5.2.2) kann eine Anbindung über Wasserstoffbrückenbindungen vermutet werden.
4. In Bestätigung zuvor entwickelter Annahmen
  - a) wird die Immobilisierbarkeit bei konstanter Temperatur durch eine Absenkung des Kolloid-pH-Werts unter einen Wert von 7 und / oder eine Erhöhung der PVP-Molmasse verringert und
  - b) ermöglicht das vorgestellte Präparationsverfahren eine schalenförmige Verteilung der oxidischen Palladiumpartikel auf dem Trägerkorn.
5. Als Folge des Immobilisierungsschritts sind die oxidischen Palladiumpartikel durch
  - a) eine geringfügige, jedoch vom Trägermaterial unabhängige Vergrößerung des mittleren Partikeldurchmessers und
  - b) eine Dehydratisierung von  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  zu  $\text{PdO}$  gekennzeichnet.

### 5.2.4 Wie unterscheiden sich die $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ - von Referenzkatalysatoren?

Im Hinblick auf eine Evaluierung der beschriebenen  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren für die cis-selektive Alkinhydrierung war es notwendig, neben der katalytischen Aktivität auch deren physikochemischen Eigenschaften mit jenen etablierter Referenzkatalysatoren zu vergleichen. In Ergänzung zum kommerziellen Lindlarkatalysator wurden daher ein oxidischer ( $\text{Pd}_{\text{Ref},\text{Ox}}$ ) und ein reduzierter ( $\text{Pd}_{\text{Ref},\text{Red}}$ ) Katalysator auf Basis von Kohle A hergestellt (je 5 Ma.% Pd, s. Abschnitt 4.2.3, S. 73). Mit der deposition-precipitation-Methode wurde dabei für  $\text{Pd}_{\text{Ref},\text{Ox}}$  ein



## 5 Ergebnisse und Diskussion

solches konventionelles (nicht Kolloid-basiertes), literaturbekanntes Präparationsverfahren ausgewählt, das einerseits (etwa im Unterschied zu einer Sequenz Imprägnierung + Gasphasenreduktion) dem hier beschriebenen kolloidalen Verfahren möglichst ähnlich ist und sich andererseits als leistungsfähig in Hinblick auf die Erzielung hoher Metalldispersitäten erweist (s. auch Abschnitt 2.1.2, S. 10). Zur Erzielung metallischer Nanopartikel wurde für  $\text{Pd}_{\text{Ref,Red}}$  dem Fällungsprozess eine Flüssigphasenreduktion mit Formaldehyd nachgeschaltet.

Im Vergleich zu den  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren zeichnen sich die beiden **Referenzkatalysatoren** sowie der **Lindlarkatalysator** durch signifikant größere Partikeldurchmesser bei gleichzeitig stark verbreiterten Größenverteilungen aus (Abb. 5.10). Wie Untersuchungen von Schlögl *et al.* an  $\text{Pd}_{\text{Lindlar}}$  zeigen konnten, besteht dessen Träger aus einer in ihrer Zusammensetzung nicht stabilen Mischung aus Calcit, Aragonit und Vaterit von geringer spezifischer Oberfläche ( $\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ), während das Palladium nicht metallisch, sondern in einer nicht näher spezifizierbaren oxidischen Form vorliegt [358]. Definiertes Palladium(II)oxid ist der gleichen Untersuchung zufolge hauptsächlich in deaktivierten Lindlar-Katalysatoren zu finden; das als selektives Katalysatorgift zugesetzte Blei erscheint in einer den gesamten Katalysator bedeckenden Bleicarbonatschicht [358].

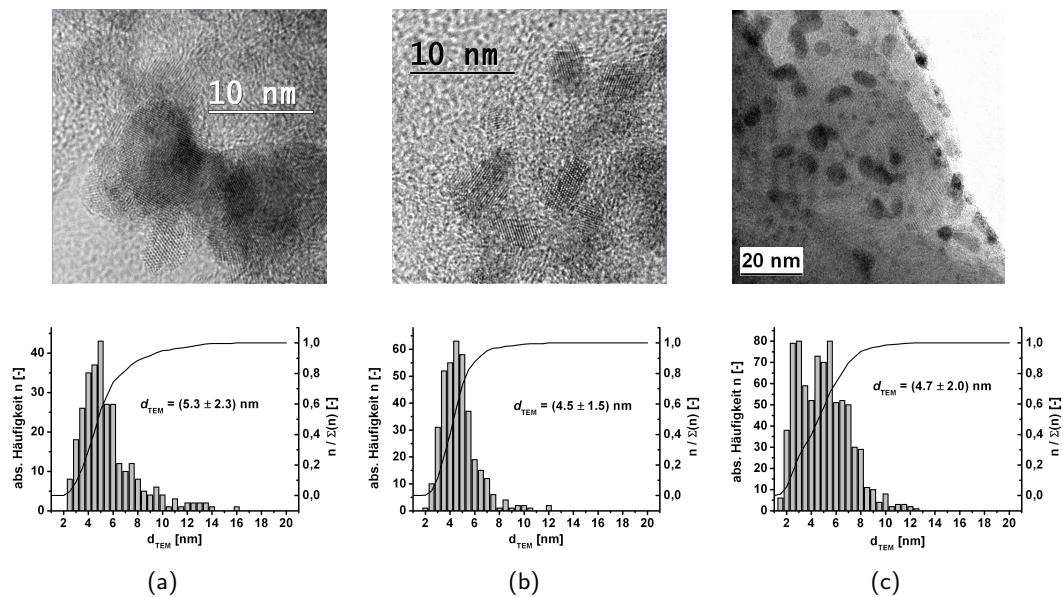


Abbildung 5.10: TEM-Aufnahmen und Histogramme der Referenzkatalysatoren  $\text{Pd}_{\text{Ref,Ox}}$  (a),  $\text{Pd}_{\text{Ref,Red}}$  (b) sowie des Lindlarkatalysators  $\text{Pd}_{\text{Lindlar}}$  (c).

Wie in Abschnitt 5.1.4 dargelegt wurde, konnten die freien  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ -Kolloide unter Normalbedingungen in einer Wasserstoffatmosphäre leicht zum elementaren Palladium reduziert

werden. Durch Wechselwirkung mit dem Träger ist jedoch eine Beeinträchtigung dieses Prozesses denkbar; so vermag eine starke Anbindung auch an nahezu inerte, schwer reduzierbare Träger wie  $\text{SiO}_2$  die Reduktionstemperatur adsorbierter PdO-Partikel deutlich von Raumtemperatur (freies PdO [436]) auf  $70^\circ\text{C}$  zu erhöhen [437]. Daneben sind, vor allem bei oxidischen Trägern [438], seltener bei Kohlen [404], sog. *spill-over*-Effekte beobachtet worden, wobei chemisorbierter Wasserstoff von der Oberfläche geträgerter Edelmetall-Nanopartikel auf den Träger transferiert wird. Die auf Kohle-geträgerten Palladiumkatalysatoren erreichbaren Oberflächenkonzentrationen von Wasserstoff sind dabei mit ca.  $10^{16}$  Atomen/ $\text{cm}^2$  um etwa 4 Größenordnungen höher als bei  $\text{SiO}_2$ - oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - geträgerten Vertretern, und auch der Diffusionskoeffizient ist im ersten Falle um ca. 3 Größenordnungen gegenüber den mit Oxid-trägern erreichbaren Werten erhöht [439]. Durch temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) war es in dieser Arbeit möglich, Aussagen zur Reduzierbarkeit der  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren zu treffen und diese mit jener der Referenzkatalysatoren zu vergleichen.

Bei allen TPR-Profilen konnte eine Überlagerung durch Spillover-Effekte weitgehend ausgeschlossen werden, die nach Keane *et al.* im Falle Kohle-geträgerter Palladiumkatalysatoren ebenso wie die unter Bildung von  $\beta$ -PdH erfolgende  $\text{H}_2$ -Aufnahme im metallisches Pd bereits bei Raumtemperatur erfolgt [436]. Wie alle der hier untersuchten palladiumhaltigen Systeme unterschieden sich die Referenzkatalysatoren untereinander hauptsächlich durch ihr Wasserstoff-Aufnahmeverhalten im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und  $600^\circ\text{C}$  (Abb. 5.11). Sowohl für  $\text{Pd}_{\text{Ref,Red}}$  wie auch für  $\text{Pd}_{\text{Ref,Ox}}$  war ein gemeinsames Signal bei  $\sim 68^\circ\text{C}$  zu beobachten (Signal **I**), das auf aus chloridischen Vorläuferverbindungen entstammendes Palladiumoxid hindeutet. Wie ein Vergleich mit Ergebnissen von Nag *et al.* zeigte, war die bei  $\sim 68^\circ\text{C}$  reduzierte Spezies offenbar jenen ähnlich, wie sie bei der Behandlung von auf Kohle adsorbiertem  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  mit Formiat entstehen (Wasserstoffaufnahme erfolgte dort bei  $70^\circ\text{C}$  [440]). Es wurde damit deutlich, daß eine solche Behandlung von Palladiumkatalysator-Vorläufern mit Reduktionsmitteln in der Flüssigphase keineswegs eine vollständige Reduktion bewirken kann, und daß neben  $\text{Pd}_{\text{Ref,Ox}}$  auch  $\text{Pd}_{\text{Ref,Red}}$  signifikante Mengen unreduzierter Palladiumspezies enthielt. Daneben wies  $\text{Pd}_{\text{Ref,Ox}}$  noch ein weiteres Signal bei  $\sim 125^\circ\text{C}$  (Signal **II**) auf, das nach Galvagno *et al.* für solche Pd/C-Katalysatoren charakteristisch ist, die durch natriumfreie *incipient wetness* (mit  $\text{PdCl}_2$ ) und eine anschließende Gasphasenreduktion hergestellt wurden [411]. Unter Berücksichtigung der Bedingungen dieser beiden Präparationsvarianten konnte daher vermutet werden, daß es sich bei den beiden Signalen um mit Chlorid assoziiertes, natriumhaltiges (**I**) bzw. natriumfreies Palladiumoxid (**II**) handelte. Das Ausbleiben des Signals **II** in  $\text{Pd}_{\text{Ref,Red}}$  wurde dadurch verständlich, daß die während der Präparation eingesetzte Menge an Natriumcarbonat durch den "Reduktions"-Schritt gegenüber  $\text{Pd}_{\text{Ref,Ox}}$  erhöht war.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

In Übereinstimmung mit den vorangegangenen Überlegungen wurde das TPR-Profil des PVP-freien Kolloidkatalysators Pd<sub>Koll</sub>-0PVP vom auf natriumfreies Palladiumoxid hindeutenden Signal (**II**) dominiert (alkalifreie Hydrolyse). Das anstelle von (**I**) mit geringer Intensität auftretende Signal bei ca. 80°C konnte nicht zweifelsfrei interpretiert werden; es könnte sich hierbei um eine weitere, nicht näher definierte oxidische Pd-Spezies handeln. Dagegen deutete das bei ca. 160°C auftretende Signal (**III**) klar auf mit Stickstoff assoziierte Pd-Spezies hin; es wurde in der Literatur für aus Palladiumnitrat abgeleitete Katalysatoren auf Basis von Magnesiumoxid [441], Aluminiumoxid [442] und Kohle [443] beschrieben. Bestätigt wurde die Annahme einer Assoziation mit Stickstoff durch die Intensitätszunahme dieses Signals beim Übergang zum PVP-haltigen Katalysator Pd<sub>Koll</sub>-Basis, in dem keine der beiden zuvor genannten mit Chlorid assoziierten Spezies mehr auftraten. Als Stickstoffquelle kam hier neben dem auch in Pd<sub>Koll</sub>-0PVP präsenten TMAOH bzw. TMACl zusätzlich PVP infrage. Daneben deuten auch die bei 270°C (Signal **IV**, vgl. [443]) und 340°C (Signal **V**, vgl. [441]) auf mit N assoziierte bzw. stark mit dem Träger wechselwirkende PdO-Spezies hin, während sich das bei Pd<sub>Koll</sub>-Basis, aber auch bei Pd<sub>Koll</sub>-3PVP auftretende Signal bei ~ 420°C (**VI**) zweifelsfrei durch die reduktive Zersetzung von PVP erklären ließ (vgl. mit dem Profil von Kohle A + PVP). Wie die Unterdrückung der Signale **I** bis **V** beim letzteren TPR-Profil verdeutlichte, konnte durch Anwendung zu großer PVP/Metall-Verhältnisse die Zugänglichkeit der Pd-Spezies für Wasserstoff nahezu vollständig unterbunden werden.

Im weiteren Reduktionsverlauf wurde schließlich für alle Katalysatoren im Bereich von 540-600°C (**VII**) die Reduktion sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen der Kohleoberfläche beobachtet.

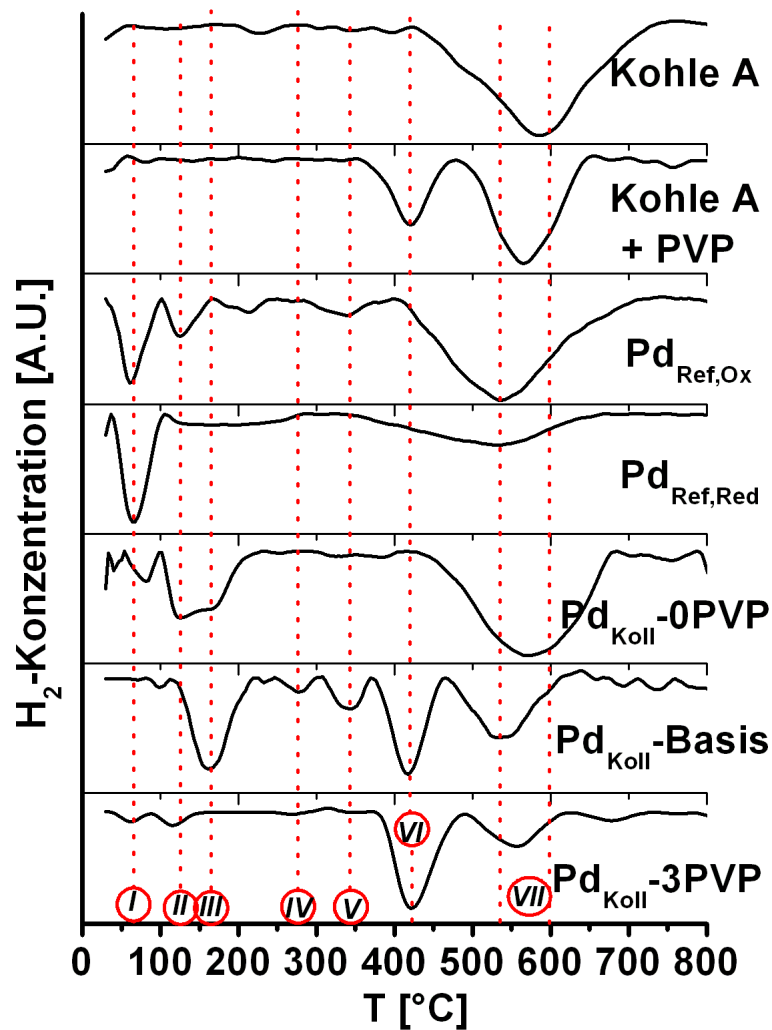


Abbildung 5.11: TPR-Profil (5 K/min, 25 mL/min 10 Vol.%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  5.0) ausgewählter PVP-haltiger und -freier  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloid-Katalysatoren, der Referenz-Katalysatoren sowie des reinen und mit PVP imprägnierten Trägers Kohle A.

Im Hinblick auf einen Vergleich der  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren mit Referenzkatalysatoren konnten die aus den geschilderten Untersuchungen gewonnen Ergebnisse wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die durch Anwendung des für die Erzielung hoher Dispersitäten bekannten deposition-precipitation-Verfahrens hergestellten oxidischen und reduzierten Referenz-Katalysato-

ren zeichnen sich aus durch

- a) im Gegensatz zu den  $\text{Pd}_{Koll}$ -Katalysatoren deutlich erhöhte mittlere Partikeldurchmesser ( $d_{TEM} [\text{Pd}_{Ref,Ox}] = (5.3 \pm 2.3) \text{ nm}$ ,  $d_{TEM} [\text{Pd}_{Ref,Red}] = (4.5 \pm 1.5) \text{ nm}$ ),
  - b) natriumhaltige, mit Chlorid assoziierte Palladiumoxidpartikel im Katalysator  $\text{Pd}_{Ref,Red}$
  - c) zusätzlich auch natriumfreie, mit Chlorid assoziierte Palladiumoxidpartikel im Katalysator  $\text{Pd}_{Ref,Ox}$ .
2. Die im kommerziellen Lindlar-Katalysator enthaltenen, gegenüber den  $\text{Pd}_{Koll}$ -Katalysatoren deutlich vergrößerten Palladiumpartikel ( $d_{TEM} [\text{Pd}_{Lindlar}] = (4.7 \pm 2.0) \text{ nm}$ , s. Abb. 5.10 c) sind
- a) nicht näher definierbarer oxidischer Natur
  - b) von einer Bleicarbonat-Schicht bedeckt.
3. Durch Anwendung der alkalifreien, kolloidalen Präparationsroute können immobilisierte Palladiumoxidpartikel gewonnen werden, die
- a) im Falle von  $\text{Pd}_{Koll}$ -Basis nicht mehr mit Chlorid, sondern stattdessen mit Stickstoffspezies assoziiert sind
  - b) bei Anwendung zu großer PVP/Metall-Verhältnisse ( $N \geq 3$ ) nicht mehr für Wasserstoff zugänglich sind.
4. In Übereinstimmung mit der Literatur [436] kann für keinen der beschriebenen Pd-Katalysatoren die Existenz von *spillover*- oder in einer  $\beta$ -PdH-Phase gebundenem Wasserstoff ausgeschlossen werden.

### 5.2.5 Wie läßt sich die chemische Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche beschreiben, und wie kann sie nachträglich verändert werden?

Für die Herstellung aktiver und selektiver Alkinhydrierungs-Katalysatoren ist einerseits eine geringe Bedeckung der aktiven Zentren durch einen überschüssigen PVP-Stabilisator notwendig (s. Abschnitt 5.2.4); andererseits ist im Hinblick auf die potentiell selektivitätsbeeinflussende Wirkung des stickstoffhaltigen PVPs eine enge Wechselwirkung zwischen Polymer und  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikeln wünschenswert (s. Abschnitte 2.3.2.3 bis 2.3.2.6). Trotz des sich an die

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Kolloidimmobilisierung anschließenden Waschschriffs könnten zudem Anteile freien PVPs auf den Katalysatoren verbleiben, die sich evtl. durch eine dem Immobilisierungsschritt nachgeschaltete Gasphasenbehandlung der Katalysatoren entfernen ließen. Zur Beantwortung dieser Fragen war daher eine eingehendere Charakterisierung des an der Oberfläche der frischen und nachbehandelten  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren vorliegenden polymeren Stabilisators notwendig.

Die aus der (trotz vollständiger Kolloidimmobilisierung) nicht erreichten Zielbeladung der Katalysatoren (4.2 Ma.% vs. 5 Ma.%, s. Abschnitt 5.2.3) hervorgehende Annahme einer Coadsorption von PVP konnte durch Ermittlung der Textur verschiedener Katalysatoren über Physisorptionsmessungen gestützt werden. Wie Physisorptionsmessungen zeigen konnten, führte eine Erhöhung des PVP/Metall-Verhältnisses  $N$  von 0 auf 3 zu einer linearen Verringerung der BET-Oberfläche der Katalysatoren von  $912 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -0PVP) auf  $684 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -3PVP), was auf eine vollständige Aufnahme des im Kolloid frei oder an die  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikel gebundenen PVPs schließen ließ (Abb. 5.12). Wie auf Basis des Verlaufs der Adsorptionseenthalpie bei hohen Temperaturen zu erwarten war, nahm die BET-Oberfläche bei Verlängerung der PVP-Ketten von  $763 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis) auf  $918 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -PVP1300) zu und bestätigte damit die bereits beobachtete Verringerung der immobilisierten PVP- bzw. Kolloid-Menge. Die in gleicher Weise auch bei Erhöhung des Hydrolyse-pH-Werts (von  $756 \text{ m}^2/\text{g}$  für  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -pH6 auf  $887 \text{ m}^2/\text{g}$  für  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -pH8) beobachtbare Zunahme der BET-Oberfläche stand mit der für freies PVP ermittelten, mit steigendem pH-Wert fallenden Beladung in Einklang (s. Abschnitt 5.2.2). Eine Variation des Gegenions der zur Hydrolyse verwendeten Base hatte auf die Textur keine Auswirkungen, und in allen beschriebenen Fällen folgte das Porenvolumen den für die BET-Oberfläche beschriebenen Tendenzen.

Die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen gestatteten noch nicht, eine Unterscheidung zwischen freiem (für eine katalytische Modifizierung nutzlosem) und eng an die  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  /  $\text{PdO}$ -Partikel gebundenem PVP vorzunehmen; spektroskopische Methoden zur Klärung dieses Sachverhalts (wie z.B. Infrarotspektroskopie unter diffuser Reflexion, DRIFTS) schieden aufgrund der guten Absorptionseigenschaften der Kohleträger in Verbindung mit der geringen Metall- und PVP-Beladung aus. Aus der Literatur war bekannt, dass die Pyrolysetemperatur von PVP von  $380^\circ\text{C}$  auf  $350^\circ\text{C}$  erniedrigt wird, wenn es als Kompositmaterial mit Platin-Nanopartikeln assoziiert vorliegt [444]; ein Effekt, der sich auch bei den  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren ausnutzen ließ.

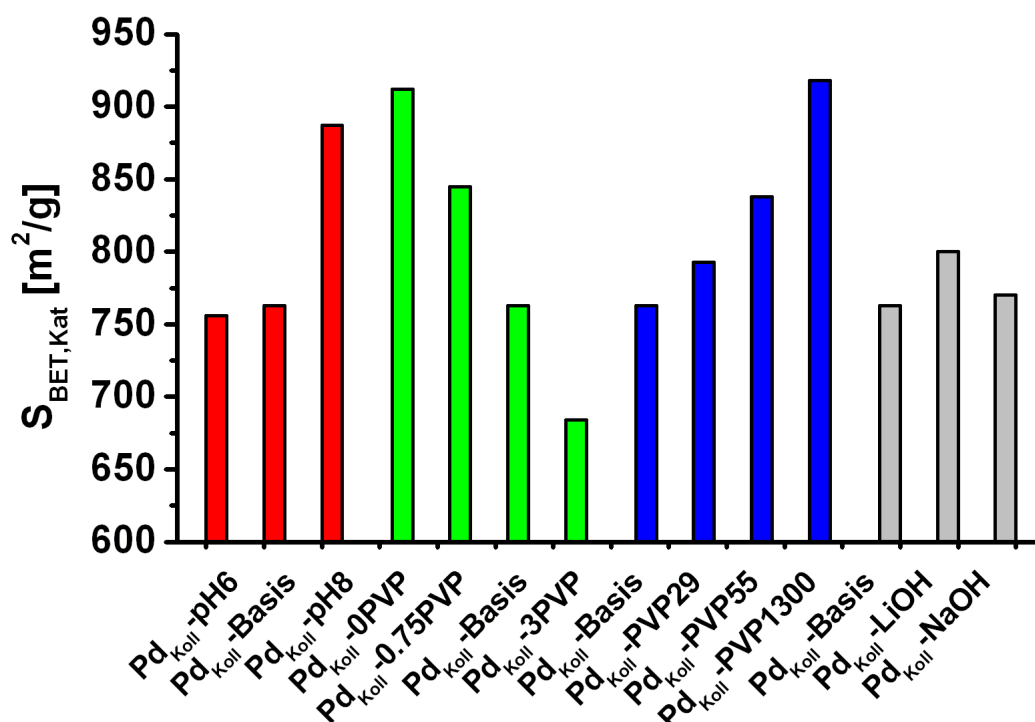


Abbildung 5.12: Veränderung der BET-Oberfläche von Katalysatoren, deren Kolloide unter Variation der Hydrolyse-Parameter  $N$ ,  $M_{\text{PVP}}$ ,  $pH_{\text{Hydr}}$  und Base synthetisiert wurden. Die BET-Oberfläche des unbehandelten Kohleträgers (Kohle A) beträgt  $1090 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ein TPD-Experiment mit dem Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Koll-Basis}}$  zeigte (neben der Freisetzung physisorbierten Wassers knapp oberhalb  $100^\circ\text{C}$ ) zwei Signale bei  $180^\circ\text{C}$  (Bildung von  $\text{CO}$  [ $m/z = 28$ ],  $\text{CO}_2$  [ $m/z = 44$ ] und  $\text{H}_2\text{O}$  [ $m/z = 18$ ]) und  $350^\circ\text{C}$  (Bildung von  $\text{H}_2$  [ $m/z = 2$ ] und  $\text{CO}$ ) sowie mehrere breiter ausgeprägte  $\text{CO}$ -,  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{H}_2$ -Signale bei höheren Temperaturen ( $600\text{--}850^\circ\text{C}$ , s. Abbildung 5.13 a). Wie Vergleichsmessungen verdeutlichten, waren letztere auf die Zersetzung von Phenolen ( $650^\circ\text{C}$ ) und Pyronstrukturen ( $800^\circ\text{C}$ ) [386] im Kohleträger zurückzuführen (Abbildung 5.13 b), erstere jedoch weder durch den Kohleträger, noch, wie Abbildung 5.13 c zeigt, durch eine Beimischung von PVP ( $M_{\text{PVP}} = 10 \text{ kg/mol}$ ) zum Kohleträger erklärbar. Vielmehr zersetzte sich das auf Kohle A imprägnierte PVP erst bei einer Temperatur von  $420^\circ\text{C}$ , was auf eine Stabilisierung von PVP in Kohleporen schließen ließ; erst nach dessen Zersetzung konnte das zuvor in den Poren eingeschlossene Wasser langsam freigesetzt werden. Ein analoges Signal für freies PVP konnte dagegen bei  $\text{Pd}_{\text{Koll-Basis}}$  nicht beobachtet werden. Des weiteren konnte die von Bogatyrev *et al.* [445] beim Erhitzen von PVP- $\text{SiO}_2$ -Kompositen beobachtete Freisetzung monomeren Vinylpyrrolidons

## 5 Ergebnisse und Diskussion

( $m/z = 111$ ) bzw. dessen Zersetzungsprodukts Vinylpyrrolidon ( $m/z = 85$ ) weder für das Gemisch aus PVP und Kohle A, noch für  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis nachvollzogen werden. Wurde anstelle von Kohle A der Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis mit PVP imprägniert, blieb das  $\text{CO}_2$ -Signal bei  $180^\circ\text{C}$  in seiner Intensität konstant, während die  $\text{CO}$ - und  $\text{H}_2$ -Signale bei  $350^\circ\text{C}$  eine deutliche Verstärkung erfuhren. Es konnte gefolgert werden, dass bei  $180^\circ\text{C}$  eine Oxidation organischer Substanz durch den Sauerstoffanteil der  $\text{PdO}$ -Partikel stattfand, während die in diesem Zuge entstehenden  $\text{Pd}$ -Partikel bei  $350^\circ\text{C}$  die Zersetzung von PVP katalysierten. Dieses Ergebnis deckte sich mit den von Roelofs *et al.* an auf Hydrotalcit immobilisierten, PVP-stabilisierten, reduzierten  $\text{Pd}$ -Kolloiden gewonnen Erkenntnissen [403]. Das Temperaturniveau des zweiten Vorgangs deutete darauf hin, dass das Polymer und  $\text{Pd}$  hierbei in einem mit dem zitierten  $\text{Pt}$ -PVP-System [444] vergleichbar innigen Kontakt stehen, obwohl durch den nachgeschalteten Imprägniervorgang freies PVP auf der Katalysatoroberfläche vorliegen sollte. Die TPD-Untersuchungen bestätigten mithin, dass während des Vorgangs der Kolloid-Immobilisierung ausschließlich an die Kolloidpartikel gebundenes PVP auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert wurde, und dass sich freies PVP bevorzugt in nahem Kontakt zu den adsorbierten  $\text{PdO}$ -Partikeln abscheidet.

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Präsenz von  $\text{PdO}$  und daran gebundenem PVP auf der Katalysatoroberfläche sowie ferner die Reduzierbarkeit der freien Kolloide in wässriger Phase demonstriert wurden, sollte nun die für die Beurteilung der katalytischen Eigenschaften der  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren entscheidende exakte Zusammensetzung der Oberfläche bzw. der oberflächennahen Schicht der Aktivzentren analysiert werden. Diese kann sich beispielsweise im Falle der  $\text{PdO}$ -Partikel nicht nur unter reduzierenden Bedingungen von jener von makroskopischem  $\text{PdO}$  unterscheiden. In Erweiterung der bisher dargestellten präparativen Möglichkeiten zur Variation der Oberflächenbedeckung der  $\text{PdO}$ -Partikel mit PVP kann an den Immobilisierungsschritt eine thermische Gasphasenbehandlung angeschlossen werden, die in einer reduzierenden Atmosphäre unterhalb ( $150^\circ\text{C}$ ) der gemäß TPD zu  $350^\circ\text{C}$  ermittelten Zersetzungstemperatur von PVP lediglich zu einer Reduktion  $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}$ , darüber ( $500^\circ\text{C}$ ) auch zu einer nahezu vollständigen Entfernung des Stabilisators führen sollte. Zur Bestimmung der auf der Oberfläche des Katalysators  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis bzw. der wie beschrieben thermisch in einer reduzierenden Gasphase behandelten Abkömmlinge vorliegenden C-, O- und  $\text{Pd}$ -Spezies sowie der Oberflächenkonzentration an C, O,  $\text{Pd}$  und N wurden XPS-Messungen durchgeführt; die Ergebnisse der Gauss-Lorenz-Kurvenzerlegung (siehe Anhang Abschnitt 7.2.2) sind in Abb. 5.14 zusammengefasst.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

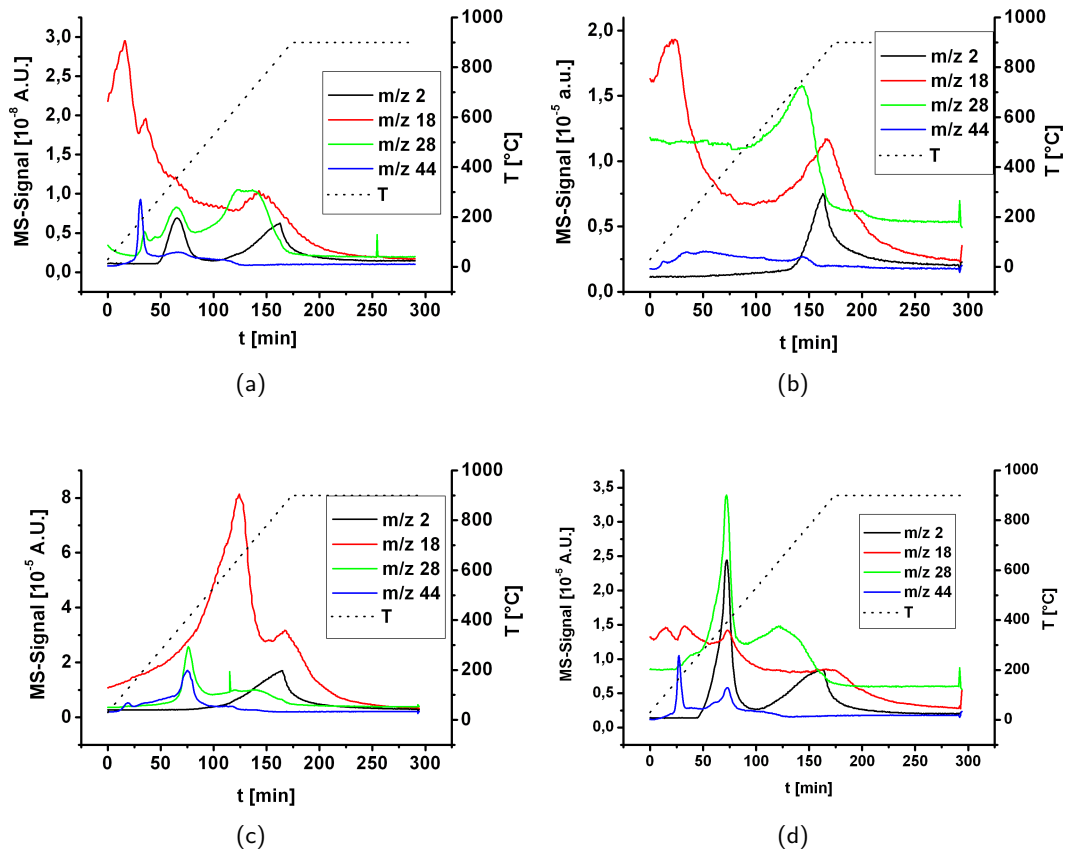


Abbildung 5.13: Massenspektroskopische Konzentrationserfassung austretender Gase während TPD-Experimenten (200 mg Substanz, 5 K/min, 5 mL/min Argon) an (a)  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis, (b) Kohle A, (c) Kohle A, zuvor mit 10 Ma.% PVP imprägniert ( $M_{\text{PVP}} = 10 \text{ kg/mol}$ ) und (d)  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis, zuvor mit 10 Ma.% PVP imprägniert ( $M_{\text{PVP}} = 10 \text{ kg/mol}$ ).

Erwartungsgemäß bestand die Oberfläche des unbehandelten Katalysators  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis zu 70 Ma.% aus Kohlenstoff; eine Zuordnung der C 1s-Signale konnte jedoch, in Übereinstimmung mit Papirer *et al.* [446], aufgrund der mitunter interpretationsfähigen Gauss-Lorenz-Kurvenzerlegung nur nach der Abfolge der Signale und nicht nach ihren absoluten Energien vorgenommen werden (Abbildung 5.14 a). Demnach setzte sich der Kohlenstoffanteil zu 24 % aus bulk- (BE = 284.1 eV), zu 30 % aus phenolischem (BE = 284.7 eV), zu 30 % aus Carbonyl- (BE = 285.9 eV) und zu 11 % aus Carboxyl-Kohlenstoff (BE = 287.3 eV) zusammen; die restlichen 5 % waren auf den Kohlenstoff-Plasmonenpeak (BE = 290.3 eV) zurückzuführen [59]. Durch die Gasphasenbehandlung ( $\text{H}_2/\text{N}_2$  5:95 bei 150°C bzw. 500°C für 1 h bzw. 12 h) nahmen mit zunehmender Behandlungszeit und -dauer die Anteile des pheno-

lischen und insbesondere des Carbonylkohlenstoffs zugunsten des Anteils an bulk-Kohlenstoff ab, während der Carboxylanteil weitgehend unangetastet blieb. Dieser Befund widersprach somit der leichteren thermischen Zersetzung von Oberflächencarboxylaten (350°C) gegenüber Oberflächen-Phenolen (650°C) [386] und deutete darauf hin, dass die beobachteten Signale nicht den Kohlenstoffsignalen der Trägeroberfläche, sondern vielmehr jenen des an der Oberfläche befindlichen PVPs zuzuschreiben waren. Die Abnahme des Carbonylkohlenstoffsignals konnte, in Übereinstimmung mit den TPD-Ergebnissen (Abschnitt 5.2.5), durch PVP-Zersetzung oberhalb 350°C bzw., wie hier deutlich wurde, auch durch Zersetzung bei längerer Behandlung bei niedrigen Temperaturen (150°C) interpretiert werden. Hierbei nahm der Anteil an aus der Zersetzung hervorgehendem bulk-Kohlenstoff zu.

Der 30%ige Anteil des O 1s-Signal bei 532.9 eV im Falle des frischen Katalysators (Abbildung 5.14 b) deutete auf oberflächlich vorliegendes freies Wasser (BE = 533.0 eV) [228] hin; der aus der Messung berechenbare Wassergehalt von 6.1 Ma.% stand mit dem auf Erfahrungswerten basierenden Feuchtegehalt "getrockneter" Kohle-geträgerter Palladiumkatalysatoren in guter Übereinstimmung. Als Quelle für dieses Wasser konnte adsorbierte Luftfeuchtigkeit bzw. die bereits erwähnte Dehydratisierung von Pd(OH)<sub>2</sub> vermutet werden. Wie das in frischem Pd<sub>Koll</sub>-Basis bei 531.7 eV und ebenso in den thermisch behandelten Katalysatoren zwischen 531.3 und 531.7 eV erscheinende O 1s-Signal zeigte, ließ sich die Oberfläche der PdO-Partikel bzw. der durch Luftkontakt oberflächlich reoxidierten Pd-Partikel leicht zu Pd(OH)<sub>2</sub> (BE = 531.1 eV) rehydratisieren; erst ab Vorbehandlungstemperaturen von 500°C ging diese Fähigkeit zum Teil verloren, so dass auch Signale des wasserfreien PdO (BE = 530.1 eV) sichtbar wurden [228] und das nicht chemisch gebundene Wasser wieder vermehrt in freier Form auf der Oberfläche vorlag (Signale bei 532.6 eV [RF-150/12] bzw. 532.8 eV [RF-500/1 und RF-500/12]). Die O 1s-Signale bei 534.6 eV im frischen bzw. bei 533.9 eV im RF-150/1-Katalysator konnten keiner oxidischen Palladium-Spezies und auch nicht PVP (BE = 532.5 eV) [447] zugeordnet werden; möglicherweise handelte es sich hierbei um auf der Kohleoberfläche adsorbiertes O<sub>2</sub> (BE = 534.0 eV) oder um den Sauerstoff einer Carboxylatgruppe (BE ≈ 534.5 eV) [448].

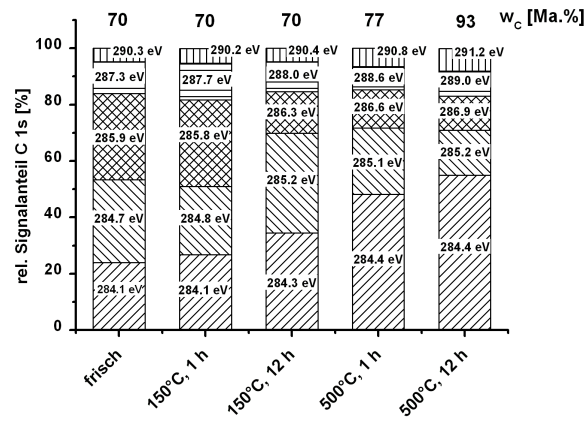
Wie die Pd 3d<sub>5/2</sub>- Signale bei 335.2 eV – 335.3 eV erkennen ließen, bestand die Oberfläche der in den reduktiv formierten Katalysatoren enthaltenen Pd-haltigen Partikel erwartungsgemäß neben oxidischen Spezies hauptsächlich aus metallischem Pd (BE = 335.3 eV) [228]. Das entsprechende Signal bei 336.1 eV im frischen Katalysator könnte auf sehr kleine (via TEM und XRD nicht "sichtbare") metallische Pd-Cluster hindeuten, die während der Präparation via in-situ-Reduktion von PdO durch den Kohlenstoffträger entstanden waren. Der deutliche positive Shift der Bindungsenergie könnte hierbei auf einen bereits bei me-

tallischen Platin-Nanopartikeln beobachteten Partikelgrößeneffekt zurückzuführen sein (*final state*-Effekt) [449]. Wie bereits aus den O 1s-Signalen, so wurde auch aus den Pd 3d<sub>5/2</sub>-Signalen zwischen 336.6 eV und 337.2 eV ersichtlich, dass alle Katalysatoren partiell von PdO bzw Pd(OH)<sub>2</sub> (jeweils BE = 336.9 eV) bedeckt waren [228]. In Anlehnung an das von Gijze-*et al.* für SiO<sub>2</sub>-geträgertes Palladiumoxid postulierte Modell [450] konnte angenommen werden, dass sich während der Wasserstoffbehandlung das metallische Palladium im *Kern* der Partikel anreichert<sup>5</sup> und sich die Verringerung der Dicke der Oxidschicht kontinuierlich bis an die Oberfläche fortsetzte; die Reduktion der terminalen Oxidschicht der Partikel war dabei gegenüber jener der Partikel-Volumenphase energetisch deutlich benachteiligt. Somit konnte nicht ausgeschlossen werden, dass die bei den reduktiv formierten Pd<sub>Koll</sub>-Katalysatoren beobachtete Oxidschicht nicht durch Reoxidation entstanden ist, sondern die Partikel möglicherweise gar nicht bis zum elementaren Pd reduziert worden waren. Die im Falle von RF-150/1 (338.6 eV) bzw. RF-500/1 (338.1 eV) und RF-500/12 (338.4 eV) auftretenden Pd-Signale höherer Energien könnten von aus dem (Hydr-) Oxid mit den funktionellen Gruppen des Trägers gebildete Pd-Carboxylat-Spezies (vgl. Pd(OAc)<sub>2</sub>: Pd 3d<sub>5/2</sub>-BE = 338.6 eV) bzw. Pd-Tetraammin-Spezies (vgl. [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>: Pd 3d<sub>5/2</sub>-BE = 338.6 eV) herrühren [407]. Die hierfür notwendige Quelle für NH<sub>3</sub> bzw. kurzkettige Amine könnte die Zersetzung des PVPs bzw. des in Resten vorhandenen TMAOHs gewesen sein. Eine oberflächennahe PdC<sub>x</sub>-Phase (nicht-stöchiometrische Lösung von Kohlenstoff in Pd; BE = 335.6 eV) [400] konnte für keinen der Katalysatoren nachgewiesen werden.

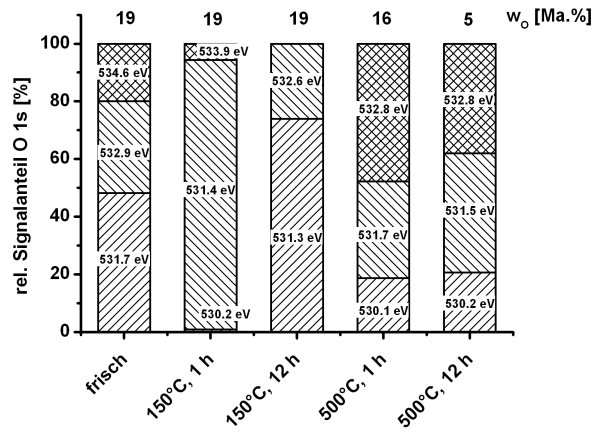
Der Oberflächengehalt an Stickstoff nahm erst bei den bei 500 °C behandelten Proben ab. In Übereinstimmung mit den TPD-Ergebnissen deutete dies auf unzersetztes PVP auf den Oberflächen der bei 150°C behandelten Katalysatoren hin. Dabei wurde die (vermutlich) z.T. poröse PVP-Schicht auf dem Katalysator oberhalb von 150°C zu einer auch die Pd-Spezies fest bedeckenden Schicht aus kohlenstoffreichen Abbauprodukten umgewandelt, erkennbar am sinkenden Oberflächengehalt für Pd. Diese Vermutung stünde im Einklang mit Berichten über eine oberhalb von 150°C infolge Quervernetzung eintretende Verdichtung von PVP [451], die im Falle von PVP-stabilisierten Platin-Nanopartikeln zu einer Intensivierung des Kontakts zwischen Metall und Stabilisator führt; oberhalb von 350°C wandelt sich PVP zu amorphem Kohlenstoff um [423].

<sup>5</sup>Dies kann dadurch begründet werden, daß sich Pd und PdO einerseits nicht ineinander lösen und andererseits die Oberflächenspannung von Palladium jene des Oxids übersteigt [450].

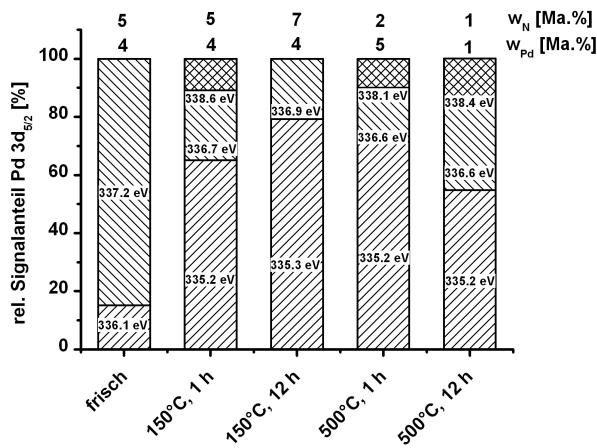
## 5 Ergebnisse und Diskussion



(a)



(b)



(c)

Abbildung 5.14: Bindungsenergien für das C 1s (a), das O 1s (b) und das Pd 3d<sub>5/2</sub> - Energieniveau (c) von Pd<sub>Koll</sub>-Basis gemäß XPS-Messungen. Jede Teilabbildung zeigt links die Ergebnisse des unbehandelten Katalysators sowie daneben die Ergebnisse nach reduzierender Gasphasen-Behandlung in H<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub> (5:95) bei 150°C. Die Zahlen über den Säulen geben die Oberflächenkonzentration des jeweiligen Elements an (in c zusätzlich für Stickstoff).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Im Hinblick auf die die Reaktivität der  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren determinierende chemische Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche sowie auf eine Beeinflussbarkeit der Oberflächenbedeckung mit PVP konnten die aus den geschilderten Untersuchungen gewonnen Ergebnisse wie folgt zusammengefaßt werden:

1. In Bestätigung der aus den vorangegangenen Experimenten erhaltenen Schlußfolgerungen wird während der Immobilisierung ( $50^\circ\text{C}$ ) eines bei  $\text{pH} \geq 7$  und mit  $M_{\text{PVP}} = 10 \text{ kg/mol}$  erhaltenen Kolloids die gesamte PVP-Menge vollständig auf dem Katalysator immobilisiert.
2. Nach Immobilisierung liegt das adsorbierte PVP in engem Kontakt mit den  $\text{PdO}$ -Partikeln vor und kann mit hoher Wahrscheinlichkeit eine durch die  $\text{PdO}$  /  $\text{Pd}$ -Partikel katalysierte Reaktion beeinflussen.
3. Der enge Kontakt führt dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit jedoch nicht zu einer vollständigen Bedeckung der Partikel-Oberfläche, die selbst neben einem geringen metallischen Anteil hauptsächlich aus  $\text{PdO}$  sowie mit diesem infolge der Anwesenheit adsorbierten Wassers im Gleichgewicht stehendem  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  zusammengesetzt ist.
4. Eine Gasphasenbehandlung der  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren in reduzierender Atmosphäre vermag deren Oberfläche deutlich zu verändern und führt
  - a) bei Temperaturen  $< 150^\circ\text{C}$  zu von  $\text{PdO}$  /  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  bedeckten metallischen  $\text{Pd}$ -Partikeln, wobei im Verlauf der Reduktion die Dicke der den metallischen  $\text{Pd}$ -Kern umgebenden äußeren Oxidschicht kontinuierlich abnimmt;
  - b) bei Temperaturen  $> 150^\circ\text{C}$  infolge beginnender Zersetzung und Verdichtung des PVPs zu einer Abnahme der freien  $\text{Pd}$ -Oberfläche sowie zur Bildung von Ammin- und Carboxylat- $\text{Pd}$ -Spezies.

### 5.3 Wie wirken sich die Syntheseparameter auf das katalytische Verhalten aus? - I: Zimtsäuretest

Für eine schnelle Beurteilung der Auswirkung der geschilderten Präparationsparameter auf die Reaktivität der  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren sollte der Effekt ihrer Variation zunächst anhand eines einfachen Aktivitätstests beobachtet werden, um die (auch im Hinblick auf die notwendige Analytik aufwendige) Testung in der Alkinhydrierung möglichst effektiv gestalten zu können. Für eine schnelle Einschätzung der Hydrieraktivität einer größeren Auswahl an Palladium-Katalysatoren eignet sich nach Bönemann *et al.* die Bestimmung der Wasserstoffaufnahme

## 5 Ergebnisse und Diskussion

(-geschwindigkeit) während der Flüssigphasenhydrierung von Zimtsäure in ethanolischer Lösung; unter den gewählten milden Bedingungen (25°C, H<sub>2</sub>-Gesamtdruck von 1063 mbar) wird in Anwesenheit von Pd-Katalysatoren ausschließlich die zur Carbonylgruppe konjugierte C=C-Doppelbindung hydriert (Abb. 5.15 auf Seite 133) [408].

Weitere Arbeiten von Bönemann *et al.* zeigten, dass die Hydrieraktivität (in mL verbrauchter Wasserstoff pro Gramm Katalysator und Minute; nachfolgend mit Zimtsäureaktivität, ZSA, abgekürzt) von Calciumcarbonat-immobilisierten, Sulfobetain-stabilisierten Palladiumkolloiden mit dem Selektivitätsmuster bei der Hydrierung von 3-Hexin-1-ol zu Blätteralkohol korreliert [388]. Demnach resultieren wenig aktive (Zimtsäure) bzw. selektive (3-Hexin-1-ol) Katalysatoren, wenn das angewandte Sulfobetain (N,N-Dimethyl-N-alkylammoniopropansulfonat; hier alkyl = octyl) nur eine schwache Stabilisierungswirkung ausübt und zu einer Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers während der Reaktion führt. Es lag daher nahe, auch für die in dieser Arbeit untersuchten Pd<sub>Koll</sub>-Katalysatoren aus Zimtsäureaktivitäten Rückschlüsse auf das Verhalten in einer selektiven Alkinhydrierung zu ziehen.

Die in Abschnitt 5.1.4 auf Seite 101 erhaltenen Ergebnisse zur Reduzierbarkeit der freien Pd(OH)<sub>2</sub>-Kolloide legten eine vollständige Reduktion von 250 mg Pd<sup>2+</sup> zu Pd innerhalb von 10-12 min nahe. In Übereinstimmung hiermit konnte bei Anwendung von 200 mg des oxidischen Katalysators Pd<sub>Ref,Ox</sub> (entsprechend 10 mg Pd<sup>2+</sup>) keine Induktionsphase beobachtet werden (Abb. 5.15 b); als Meßzeit wurden daher die bei Bönemann *et al.* angegebenen 300 s beibehalten [408]. Innerhalb dieser Zeitspanne zeigten alle Referenzkatalysatoren einen linearen Wasserstoff-Verbrauch; im Falle des reduzierten Referenz- bzw. des Lindlar-Katalysators waren diese gegenüber Pd<sub>Ref,Ox</sub> (630 mL(H<sub>2</sub>)/g<sub>Kat</sub>\*min) modert erhöht (Pd<sub>Ref,Red</sub>: 730 mL(H<sub>2</sub>)/g<sub>Kat</sub>\*min) bzw. (vermutlich aufgrund der anwesenden Bleicarbonatschicht) deutlich vermindert (Pd<sub>Lindlar</sub>: 259 mL(H<sub>2</sub>)/g<sub>Kat</sub>\*min). Die geringere Zimtsäureaktivität des (dezidierten Alkinhydrierungs-) Lindlar-Katalysators ließ bereits vermuten, dass der von Bönemann postulierte Zusammenhang zwischen Zimtsäureaktivität und Alken-Selektivität nicht ohne Einschränkungen auf alle Palladium-Katalysatoren angewandt werden konnte.

Wie durch eine Blindmessung (Pd<sub>Ref,Ox</sub> in Ethanol ohne Zimtsäure) bestätigt werden konnte, lag das für eine vollständige Reduktion von PdO zu Pd in m = 200 mg eines mit w = 5 Ma.% Pd (als Metall berechnet, M<sub>Pd</sub> = 106.42 g/mol) beladenen Katalysators benötigte Wasserstoffvolumen mit  $V = \frac{2mw}{M_{Pd}} \cdot 22.4 \cdot 10^3 \text{ mL(H}_2\text{)}/\text{mol} = 4.2 \text{ mL H}_2$  innerhalb des auftretenden Fehlerbereichs und verfälschte die Messergebnisse somit nicht. Durch einen weiteren Blindversuch ohne Katalysator konnten katalytische Wandeffekte ausgeschlossen werden.

Wie die Auftragung der erhaltenen Hydrieraktivitäten in Abb. 5.15 c zeigt, korrelierten diese

linear mit der Metallbeladung des Trägers. Nach Koros und Nowak kann dies als Indiz dafür aufgefaßt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch Transportprozesse beeinflusst war (Koros-Nowak-Test [452]<sup>6</sup>); die Zulässigkeit dieser Auswertung beruht hier auf der Annahme, daß die (gemäß TEM) einen identischen Durchmesser aufweisenden Metallpartikel (s. auch Tab. 7.6 auf Seite 172) der vier Katalysatoren von nahezu identischer Dispersität sind. Mithin lieferten die unter den gewählten Bedingungen ermittelten Zimtsäureaktivitäten eine Aussage über die intrinsische Aktivität der Katalysatoren.

Die folgenden drei Abschnitte gliedern die Ergebnisse der Aktivitätsuntersuchungen anhand der variierten Präparationsparameter; als Meßfehler wurde aufgrund von reproduzierten Messungen an  $\text{Pd}_{\text{Ref,Red}}$  ein Wert von  $\pm 5 \%$  abgeschätzt.

### 5.3.1 Parameter der Kolloid-Herstellung

#### *Variation des pH-Werts $\text{pH}_{\text{Hydr}}$*

Wie in den vorangegangenen Abschnitten geschildert wurde, bewirkt ein von 6 auf 9 steigender Hydrolyse-pH-Wert:

- eine Zunahme des Hydrolysegrades der Chloropalladat-Spezies und mithin wahrscheinlich eine Verringerung des Chloridgehalts der Katalysatoren,
- eine Zunahme der mittleren Partikelgröße von  $(2.4 \pm 0.5) \text{ nm}$  auf  $(2.7 \pm 0.5) \text{ nm}$  in den Katalysatoren, während die entsprechenden trägerfreien Kolloide lediglich einen minimalen mittleren Durchmesser bei  $\text{pH}_{\text{Hydr}} = 7$  aufweisen  $((1.9 \pm 0.4) \text{ nm})$ ,
- eine sprunghafte Abnahme des hydrodynamischen Durchmessers der Kolloidpartikel von ca. 100 nm ( $\text{pH}_{\text{Hydr}} = 6, 7, 8$ ) auf 50 nm ( $\text{pH}_{\text{Hydr}} = 9$ ) bei kontinuierlicher Zunahme des  $\zeta$ -Potentials von -18 mV auf -12 mV,
- eine Zunahme des Metallgehalts der Katalysatoren von 3.6 Ma. % ( $\text{pH}_{\text{Hydr}} = 6$ ) auf 4.2 Ma.% ( $\text{pH} \geq 7$ ) sowie
- eine Zunahme der BET-Oberfläche von  $750 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{pH}_{\text{Hydr}} \leq 7$ ) auf  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{pH}_{\text{Hydr}} = 8$ ).

---

<sup>6</sup>Das diesem Test zugrundeliegende sog. *Koros-Nowak-Kriterium* besagt, daß eine chemische Reaktion an zwei gleichartigen Katalysatoren unterschiedlicher Metallbeladungen (aber identischer Metalldispersitäten und Diffusionseigenschaften) dann nicht stofftransportlimitiert ist, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Anzahl der exponierten Aktivzentren ist.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

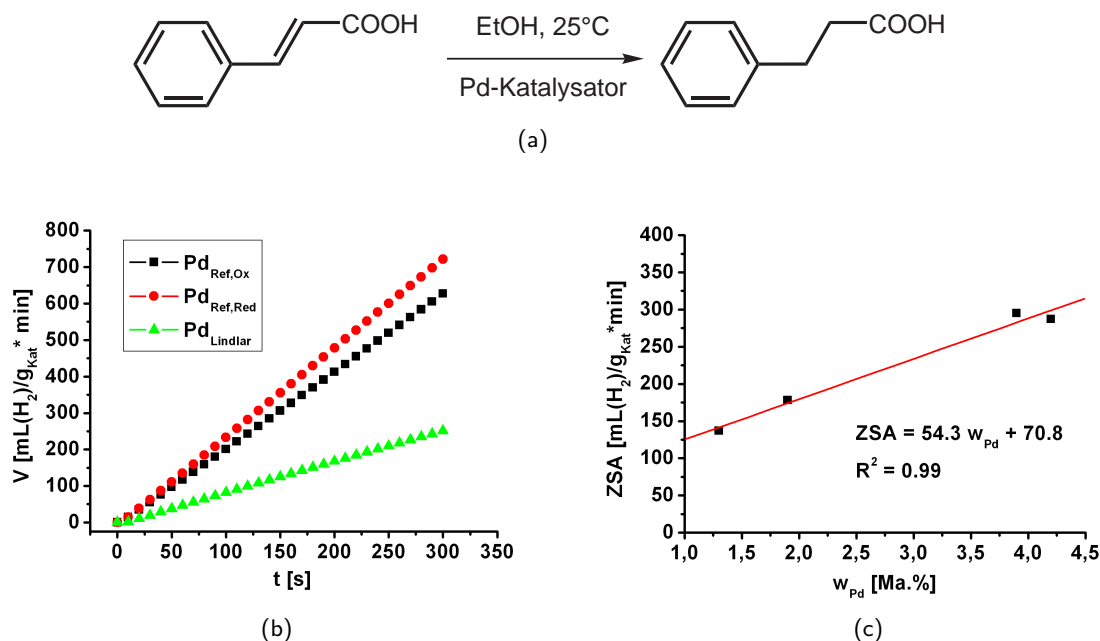


Abbildung 5.15: Zimtsäurehydrierung als Aktivitätstest für Pd-Katalysatoren: (a) Reaktionsgleichung; (b): Verlauf der Wasserstoffaufnahme für die drei Referenz-Katalysatoren  $\text{Pd}_{\text{Ref,Ox}}$ ,  $\text{Pd}_{\text{Ref,Red}}$  und  $\text{Pd}_{\text{Lindlar}}$ ; (c) Auftragung der ZSA gegen die Metallbeladung zeigt Abwesenheit von Stofftransporteffekten. Ausgewählte Katalysatoren in steigender Reihenfolge ihrer Metallbeladung:  $\text{Pd}_{\text{Koll-PVP1300}}$ ,  $\text{Pd}_{\text{Koll-PVP55}}$ ,  $\text{Pd}_{\text{Koll-PVP29}}$ ,  $\text{Pd}_{\text{Koll-pH8}}$ .

Bei Steigerung der Hydrolyse-pH-Werts war gemäß Abb. 5.16 a in den Zimtsäuretests ein monotoner Rückgang der ZSA von 392  $\text{mL}(\text{H}_2)/\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{min}$  auf 249  $\text{mL}(\text{H}_2)/\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{min}$  zu verzeichnen, der (neben dem sich gleichermaßen monoton ändernden Hydrolysegrad und dem  $\zeta$ -Potential) hauptsächlich auf den steigenden mittleren Durchmesser der PdO-Partikel zurückgeführt werden konnte. Wie die Ergebnisse verdeutlichten, überdeckte bei Variation von  $\text{pH}_{\text{Hydr}}$  der Partikelgrößeneffekt den Effekt einer mit sinkendem  $\text{pH}_{\text{Hydr}}$  abnehmenden Metallbeladung auf die katalytische Aktivität.

### Variation des PVP/Metall-Verhältnisses $N$

Die bisherigen Untersuchungen hatten gezeigt, dass eine Erhöhung des PVP-Metall-Verhältnisses ( $N$ ) von 0 auf 3 die folgenden Effekte bewirkt:

- eine Verkürzung des linearen Hydrolyse-Plateaus,
- eine verstärkte Verdrängung von TMACI aus den Kolloidpartikeln,
- eine Verengung der Partikelgrößenverteilung bei zunehmender zeitlicher und thermischer Stabilität der Kolloide,



## 5 Ergebnisse und Diskussion

- eine deutlich verschlechterte Immobilisierbarkeit der Kolloide bei  $N \geq 3$  sowie
- eine sprunghafte Verminderung des mittleren Partikeldurchmessers der Katalysatoren von 3.4 nm ( $N = 0$ ) auf 2.4 nm ( $N \geq 0.75$ ) sowie eine mit der verminderten Partikelgröße einhergehende Beschleunigung der Reduktion der freien Kolloide sowie

Eine Variation des PVP/Metall - Verhältnisses  $N$  hatte im Bereich  $0 < N < 1.5$  keinen Einfluß auf die erzielbare Zimtsäureaktivität; eine weitere PVP-Zugabe bis auf ein Verhältnis von  $N = 3$  führte jedoch zu einer nahezu vollständigen Desaktivierung des Katalysators ( $ZSA = 35 \text{ mL(H}_2\text{)}/\text{g}_{Kat} \cdot \text{min}$ , s. Abb. 5.16 b). Wie die Ergebnisse zeigten, korrelierte die Hydrieraktivität hier nicht mit Partikelgröße; vielmehr deuten die nahezu identischen Aktivitäten von  $\text{Pd}_{Koll}\text{-0PVP}$  ( $339 \text{ mL(H}_2\text{)}/\text{g}_{Kat} \cdot \text{min}$ ),  $\text{Pd}_{Koll}\text{-0.75PVP}$  ( $315 \text{ mL(H}_2\text{)}/\text{g}_{Kat} \cdot \text{min}$ ) und  $\text{Pd}_{Koll}\text{-Basis}$  ( $351 \text{ mL(H}_2\text{)}/\text{g}_{Kat} \cdot \text{min}$ ) darauf hin, dass in den PVP-haltigen Systemen, die bei Annahme gleicher Beladung und einer idealen Kugeloberfläche der Kolloidpartikel in ihrer Gesamtheit eine um 40 % größere Oberfläche als die 3.4 nm-Partikel von  $\text{Pd}_{Koll}\text{-0PVP}$  aufweisen, ein in dieser Größenordnung zu beziffernder Oberflächenanteil der Kolloidpartikel mit dem Stabilisator bedeckt und so für einen / beide Reaktanden der Hydrierreaktion nicht zugänglich ist. Der genannte Effekt wurde bei  $N = 3$  durch die deutlich verschlechterte Immobilisierbarkeit des Kolloids überdeckt. Aus den Zimtsäuretests konnte somit gefolgert werden, dass sich eine Variation von  $N$  hauptsächlich zugleich über eine Veränderung der Metallbeladung sowie einen zweiten Effekt auf die katalytische Aktivität der  $\text{Pd}_{Koll}$ -Katalysatoren auswirkt; bei diesem zweiten Effekt kann nicht zwischen einer partiellen Bedeckung der Partikeloberfläche und einer potentiellen Beteiligung der  $\beta\text{-PdH}$ -Phase unterschieden werden. Aus diesen Ergebnissen konnte geschlußfolgert werden, dass sich aktive und zugleich selektive Alkin-Hydrierkatalysatoren durch einen Wert  $0 < N < 3$  auszeichnen sollten.

### *Variation der PVP-Molmasse $M_{PVP}$*

Bisher konnte gezeigt werden, dass sich eine Zunahme von  $M_{PVP}$  weniger auf die chemischen Eigenschaften der Kolloide, sondern vielmehr auf deren Immobilisierbarkeit und damit die Metallbeladung  $w_{Pd}$  der  $\text{Pd}_{Koll}$ -Katalysatoren auswirkt. Dementsprechend ist die mit zunehmender PVP-Molmasse verminderte Metallbeladung von einer sich in gleicher Weise verändernden Zimtsäureaktivität begleitet (Abb. 5.16 c). Wie die Auftragung von ZSA und  $w_{Pd}$  gegen die Adsorptionenthalpie für PVP auf Kohle A zeigt, kann ein linearer Zusammenhang zwischen diesen Größen abgeleitet werden (Abb. 5.16 d); dies bestätigt den Ausschluß von Stofftransporteffekten auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Zimtsäureaktivität und bestätigte die Annahme eines ähnlichen Adsorptionsverhaltens von freiem PVP und PVP-geschütztem Kolloid. Eine Verlängerung der PVP-Ketten bewirkte keine Veränderung der erzielbaren  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikelgröße und führte lediglich über die steigende

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Adsorptionsenthalpie von PVP auf Kohle A zu geringeren Beladungen und damit geringeren Hydrieraktivitäten (Abb. 5.16 d). Nicht nur im Hinblick auf die selektive Alkinhydrierung sollte folglich zur Vermeidung von Metallverlusten und zur Erzielung hoher Aktivitäten bei der Herstellung von  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren eine niedermolekulare PVP-Qualität gewählt werden.

### *Variation der Base*

Während der Hydrolyse-pH-Wert und die Parameter des Stabilisators über eine Veränderung der Katalysatorbeladung sowie der Größe und verfügbaren Oberfläche der Pd-haltigen Partikel eine Beeinflussung der Zimtsäureaktivität zuließen, waren die restlichen untersuchten Syntheseparameter des Hydrolyseschritts von untergeordneter Bedeutung. Eine Basenvariation hatte (im Falle von  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis,  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -LiOH und  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -NaOH) keinen Einfluß auf die erzielbare  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikelgröße sowie die Metallbeladung und BET-Oberfläche der Katalysatoren; eine bei den Kolloiden feststellbare Partikelgrößenvariation wurde während der Immobilisierung nivelliert. Demgemäß konnte für diese wie auch für die mit KOH bzw. CsOH präparierten Materialien nur eine geringfügige Variation der Zimtsäureaktivität festgestellt werden (Abb. 5.16 e). Dieses Ergebnis stand damit in Kontrast zu der an Platinoxid beobachteten Inhibierung der Hydrieraktivität i. Ggw. von Natrium [453] sowie der abnehmenden Aktivität von Palladiumoxiddkatalysatoren in der Nitroethanhydrierung bei zunehmender Masse des Alkalilaugen-Kations [62] und ließ darauf schließen, dass entweder die hier betrachteten Alkalimetalle offensichtlich während der Kolloidbildung nicht (!) in die  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -partikel inkludiert werden oder dass für die Aktivität der Zimtsäurehydrierung ein Alkalimetallgehalt der Pd-Katalysatoren unerheblich war.

### *Variation der Alterungsbedingungen $t_{\text{Alt}}$ und $T_{\text{Alt}}$*

In Übereinstimmung mit der in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen zeitlichen und thermischen Stabilität der  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide zeigen jene Kolloid-Katalysatoren konstante Zimtsäureaktivitäten, deren Kolloide bei unterschiedlichen Bedingungen gealtert wurden; auch in den Katalysatoren kann die zeitliche Unveränderlichkeit der Partikeldurchmesser bestätigt werden (Abb. 5.16 f). Sollte, wie vermutet, der Alterungsprozess zu einer Reorganisation der Partikeloberfläche geführt haben, so wäre dieser Effekt (ebenso wie die bei Basenvariation beobachtete Veränderung der mittleren Partikelgröße) durch den Immobilisierungsschritt nivelliert worden bzw. für das Hydrierverhalten bei Zimtsäure ohne Belang. Im Hinblick auf die möglicherweise an koordinativ ungesättigten Zentren erfolgende Bildung von Nebenprodukten während der Hydrierung von Alkinen bleiben die gealterten Kolloide trotz konstanter Zimtsäureaktivität für die Katalysatorpräparation von Interesse (s. folgender Abschnitt).

### 5.3.2 Parameter der Kolloid-Immobilisierung

#### *Variation der Trägertextur*

Wie aus dem (bereits in den vergangenen Abschnitten erläuterten) stark abweichenden Immobilisierungsverhalten abgeleitet werden konnte, war bei Variation des Trägermaterials eine sehr deutliche Variation der Zimtsäureaktivitäten zu verzeichnen (Abb. 5.17 a). Während der aus Kohle C (geringes Porenvolumen, sehr geringer Pd-Gehalt) erhaltene Katalysator völlig inaktiv war, konnten unter Anwendung der Kohlen A, B und D ähnlich hohe Zimtsäureaktivitäten zwischen 300 und 350 mL(H<sub>2</sub>)/g<sub>Kat</sub>\*min ermittelt werden. Der niedrige PZC (5.4) von Kohle E führte offensichtlich aufgrund einer partiellen Wiederauflösung der Kolloidpartikel zu einer Vergrößerung der Partikelgrößenverteilung ( $d_{TEM}[\text{Pd}_{Koll}\text{-Kohle E}] = (2.9 \pm 0.5) \text{ nm}$ ); in Verbindung mit dem verminderten Metallgehalt des Katalysators konnte lediglich eine ZSA von 250 mL(H<sub>2</sub>)/g<sub>Kat</sub>\*min erbracht werden. Unter den gegenüber ihren Kohle-geträgerten Analoga deutlich weniger aktiven Pd<sub>Koll</sub>-Katalysatoren auf Oxidbasis konnte trotz nahezu identischer mittlerer Partikelgrößen und Metallbeladungen eine signifikante Aktivitätssteigerung in der Folge SiO<sub>2</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < TiO<sub>2</sub> < CaCO<sub>3</sub> beobachtet werden.

Neben den kohlebasierten Katalysatoren konnten die beschriebenen Tendenzen insbesondere für die oxidbasierten Katalysatoren auf Korrelationen der Zimtsäureaktivität mit der BET-Oberfläche  $S_{BET}$  (Abb. 5.17 b) bzw. dem Porenvolumen  $V_P$  der Träger (Abb. 5.17 c) zurückgeführt werden. Die aus den Auftragungen ersichtliche Aktivitätssteigerung bei Verkleinerung von  $S_{BET}$  und  $V_P$  konnte durch die im gleichen Maße erleichterte Zugänglichkeit der immobilisierten Kolloidpartikel für die Substratmoleküle erklärt werden (erhöhter "Nutzungsgrad der Metalloberfläche") - möglicherweise auch deshalb, weil die Kolloidpartikel bei der Immobilisierung selbst weniger tief ins Trägerkorn vorgedrungen waren. Im Rahmen dieser Modellvorstellung sollten sich (gleiche Diffusionsgeschwindigkeit von Alkin und Alken vorausgesetzt) mit den kohlebasierten Pd<sub>Koll</sub>-Katalysatoren aufgrund einer verminderten Stofftransportlimitierung höhere Alken-Selektivitäten bei Alkin-Hydrierung erzielen lassen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

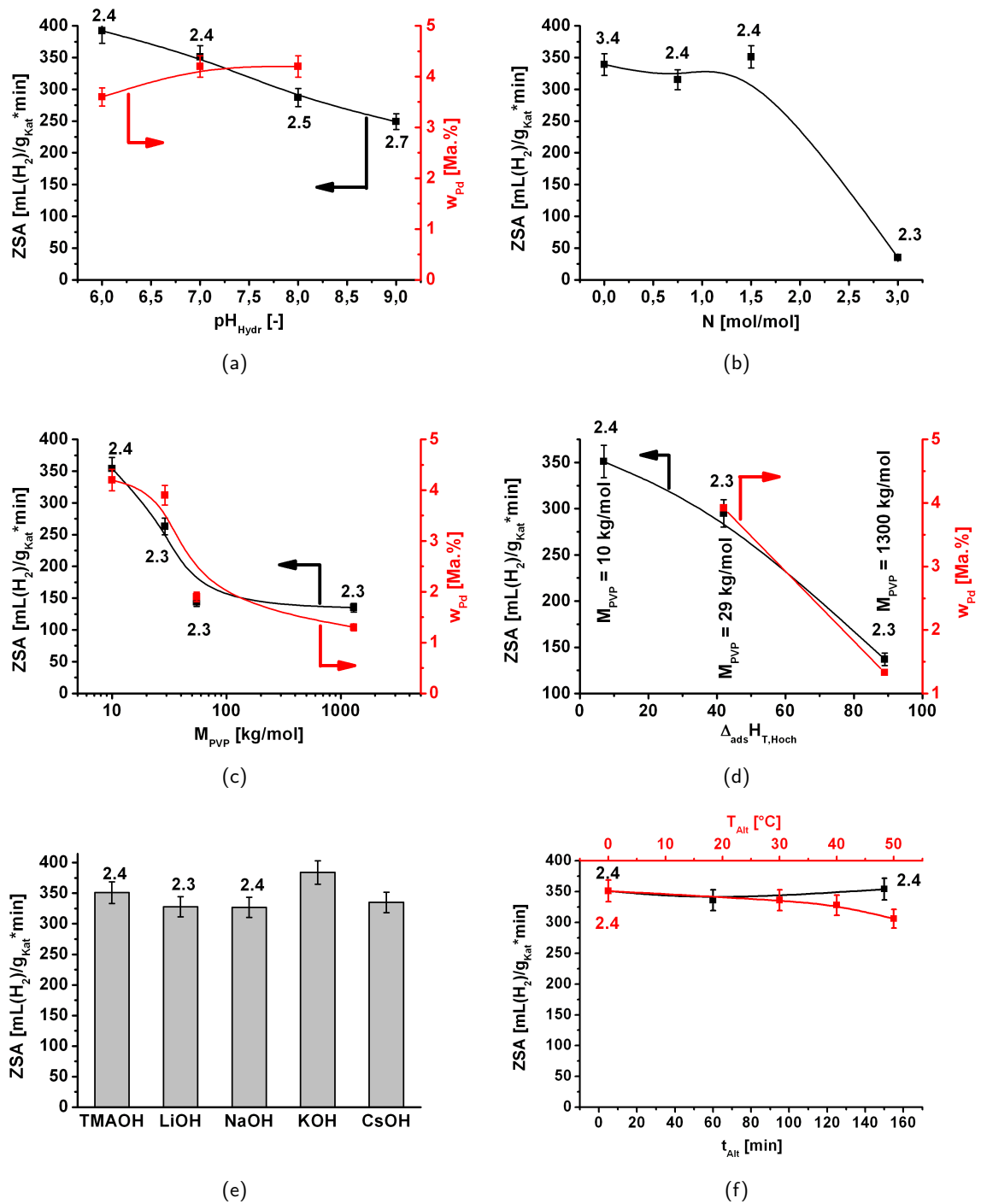


Abbildung 5.16: Abhängigkeit der Zimtsäureaktivitäten (linke y-Achsen) und Metallbeladungen (rechte y-Achsen in a, c und d) von den Parametern der Kolloid-Herstellung. (a): Hydrolyse-pH-Wert, (b): PVP/Metall-Verhältnis, (c): PVP-Molmasse, (d): Adsorptionsenthalpie von PVP auf Kohle A, (e): Base, (f): Alterungszeit und -temperatur. Die Zahlenwerte in den Diagrammen geben den durch TEM-Messungen ermittelten mittleren Partikeldurchmesser des betreffenden Katalysators an.

### *Variation des Träger-pH-Werts*

Deutlich schlechter als mit den textuellen Eigenschaften korrelierten die Zimtsäureaktivitäten mit den PZCs der Trägermaterialien; dennoch war für beide Trägertypen eine Tendenz zur Aktivitätserhöhung mit steigendem pH-Wert erkennbar (Abb. 5.17 d). Wie in Abschnitt 2.3.2.4 diskutiert, ist die durch basische Trägermaterialien bedingte, erhöhte Elektronendichte in Metall-Nanopartikeln i. Allg. für eine verminderte Adsorptionseenthalpie von Alkenen verantwortlich, was im Lindlar-Katalysator durch die Verwendung von Calciumcarbonat ausgenutzt wird. Der diesen Überlegungen konträre Verlauf der Zimtsäureaktivitäten war demzufolge wahrscheinlich durch die bereits beschriebenen Textur-Effekte überlagert, eine eindeutige Interpretation sollten die geplanten Hydrierversuche an 2-Hexin erbringen (s. folgender Abschnitt).

### *Variation der Immobilisierungstemperatur*

In Abschnitt 5.2.3 wurde berichtet, dass sich eine Variation der Immobilisierungstemperatur nur unwesentlich auf den mittleren Partikeldurchmesser sowie gar nicht auf die erzielbare Metallbeladung auswirkt. Zudem konnte keine Abhängigkeit der Hydrieraktivität von den Kolloid-Alterungsbedingungen (-temperatur, -dauer) beobachtet werden. Es überraschte daher nicht, dass auch bei Variation der Immobilisierungstemperatur keine Veränderung der Zimtsäureaktivität zu beobachten war (Abb. 5.17 e).

### **5.3.3 Parameter der thermischen Nachbehandlung**

Wie in Abschnitt 5.2.5 geschildert wurde, kann die Oberfläche der Pd<sub>Koll</sub>-Katalysatoren durch eine Gasphasenbehandlung verändert werden. Unter reduzierenden Bedingungen war bei Temperaturen < 150°C eine partielle Reduktion der PdO-Partikel zu metallischem Pd beobachtet worden, während Temperaturen > 150°C zu einer Abnahme der freien Pd-Oberfläche führten. Im Rahmen der Zimtsäuretests sollte nun durch eine systematische Variation der Formiertemperatur ( $T_{Form} = 150^{\circ}\text{C}, 300^{\circ}\text{C}, 400^{\circ}\text{C}, 500^{\circ}\text{C}$ ) und -dauer ( $t_{Form} = 1\text{ h}, 3\text{ h}, 6\text{ h}, 12\text{ h}$ ) der Reduktiven Formierung (RF) untersucht werden, inwieweit durch die geschilderten Vorgänge eine Änderung der katalytischen Aktivität bewirkt werden kann. Als zu behandelnder Katalysator wurde Pd<sub>Koll</sub>-Basis herangezogen (ZSA = 351 mL(H<sub>2</sub>)/g<sub>Kat</sub>\*min,  $d_{TEM} = (2.4 \pm 0.5)\text{ nm}$ ). Um den Effekt einer Reduktion von anderen die Formierung begleitenden Effekten (Partikelwachstum, mögliche Ausheilung von Oberflächendefekten, Sinterung des PVPs) zu separieren, wurde eine zusätzliche Versuchsreihe in einer schwach sauerstoffhaltigen Atmosphäre durchgeführt (oxidative Formierung, OF).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

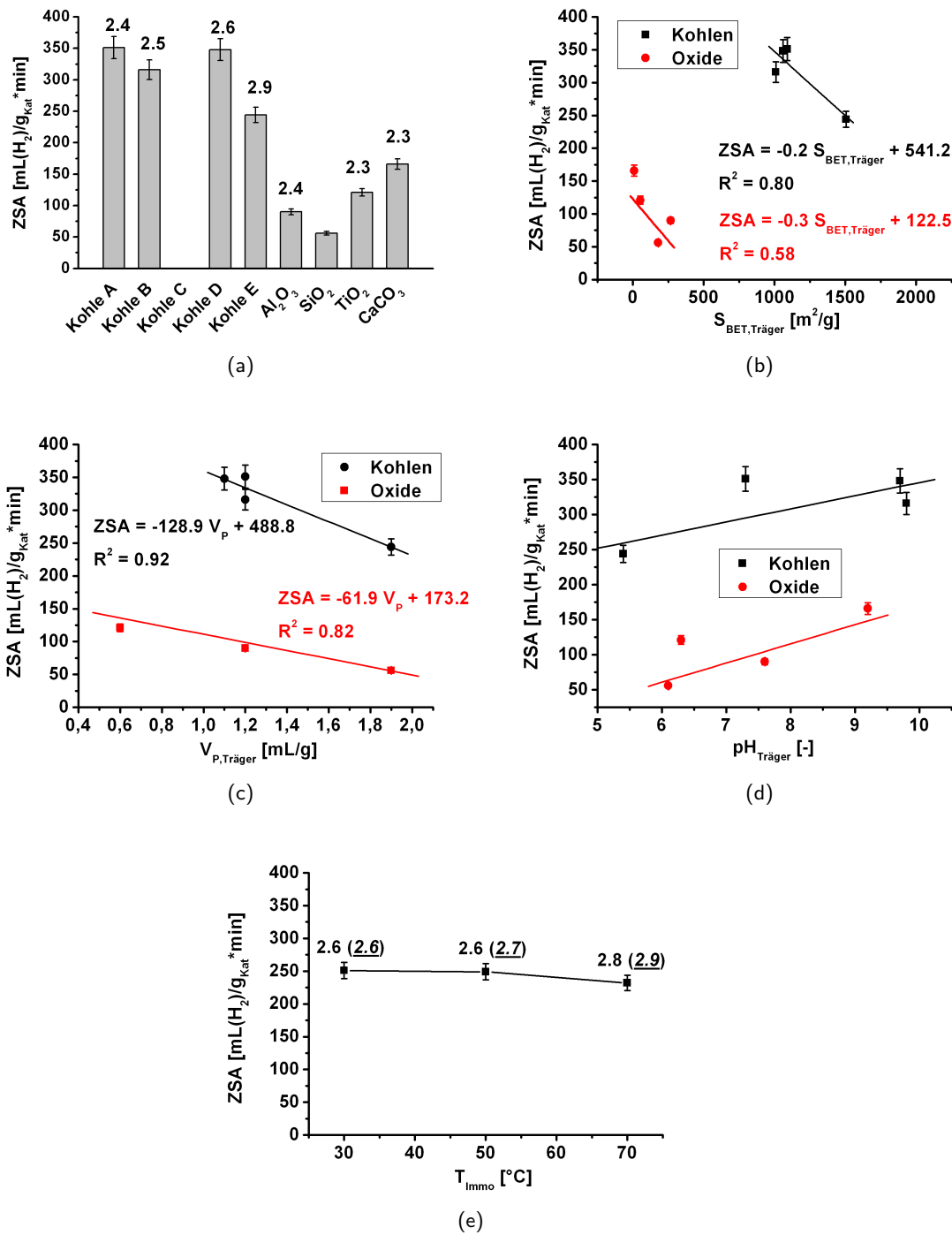


Abbildung 5.17: Abhängigkeit der Zimtsäureaktivität von den Immobilisierungsparametern. Zahlenwerte in den Diagrammen geben den durch TEM-Messungen ermittelten PdO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Partikeldurchmesser des betreffenden Katalysators an (in Klammern kursiv und unterstrichen: Meßwerte für die zugehörigen nicht immobilisierten Kolloide).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Wie die nach Formierung ermittelten Zimtsäureaktivitäten in Abb. 5.18 a und b zeigen, führte jede der 32 getesteten Bedingungen zu einer Desaktivierung des Katalysators, die sich im Mittel als von der Formierdauer unabhängig erwies. Wie eine TEM-Untersuchung zeigte, führte eine Verlängerung der Formierdauer zu keiner deutlichen Zunahme der mittleren Partikeldurchmesser ( $d_{TEM}$  [Pd<sub>Koll</sub>-Basis OF150/1] =  $(2.8 \pm 0.6)$  nm,  $d_{TEM}$  [Pd<sub>Koll</sub>-Basis OF150/3] =  $(2.4 \pm 0.8)$  nm,  $d_{TEM}$  [Pd<sub>Koll</sub>-Basis OF150/12] =  $(2.6 \pm 0.4)$  nm). Beachtenswert war das Temperaturverhalten der oxidativ formierten Materialien, die trotz teils signifikant anwachsender mittlerer Partikeldurchmesser ( $d_{TEM}$  [Pd<sub>Koll</sub>-Basis OF500/3] =  $(11.9 \pm 15.6)$  nm) bei  $T \geq 300^\circ\text{C}$  untereinander nahezu unveränderte Zimtsäureaktivitäten zeigten. Im Hinblick auf die in Abschnitt 5.2.5 gewonnenen Erkenntnisse konnte dieses Verhalten zum Teil auf die oberhalb  $150^\circ\text{C}$  einsetzende Zersetzung und Verdichtung von PVP zurückgeführt werden; diese gibt jedoch keine Erklärung für die Konstanz der Zimtsäureaktivitäten trotz stark zunehmenden mittleren Partikeldurchmessers.

Im Gegensatz zu den oxidativ formierten Katalysatoren war bei den reduzierten Analoga auch bei  $T_{Form} > 300^\circ\text{C}$  eine weitere Abnahme der Zimtsäureaktivitäten zu verzeichnen. Da repräsentative TEM-Untersuchungen zu den RF-Katalysatoren fehlen, kann auf Basis der in Abschnitt 5.1.4 gewonnenen Erkenntnisse als Ursache hierfür nur die schwächere Stabilisierung metallischer (vs. oxidischer) Pd-Partikel mutmaßlich verantwortlich gemacht werden.

Wie Abb. 5.18 c verdeutlicht, konnten die beobachteten Effekte erwartungsgemäß stark durch die Menge des im Katalysator vorliegenden PVPs beeinflusst werden. Bei gleichzeitiger Variation der PVP-Menge greifen Prozesse des Partikelwachstums einerseits und der PVP-Entfernung von der Partikeloberfläche andererseits ineinander. Dies hat einerseits zur Folge, dass die reduzierende Gasphasenbehandlung des PVP-freien Katalysators Pd<sub>Koll</sub>-0PVP zu einer deutlichen Aktivitätseinbuße durch einen zunehmenden Partikeldurchmesser führt. Ein Vergleich mit der Aktivität des in oxidierender Gasphase behandelten Analogons, das bei nur unwesentlich vergrößertem Partikeldurchmesser ebenfalls eine signifikante Aktivitätsabnahme verzeichnet, macht jedoch deutlich, dass neben der veränderten Partikelgröße eine Vorbehandlung bei  $150^\circ\text{C}$  möglicherweise jene die PdO-Partikel umgebende PVP-Schicht durch Sinterungsprozesse verdichtet, ohne dass eine Zersetzung des Polymers stattfindet. In Kenntnis des bereits zuvor genannten Sachverhalts ist es jedoch wahrscheinlicher, dass die schlechtere Stabilisierbarkeit metallischer Partikel i. Vgl. zu den oxidischen Partikeln für diesen Effekt verantwortlich gemacht werden kann.

Erstaunlicherweise zog im Falle von Pd<sub>Koll</sub>-3PVP die Formierung eine Erhöhung der Zimtsäureaktivität nach sich; somit war die Aktivitätsabstufung i. Vgl. zu Pd<sub>Koll</sub>-0PVP invertiert (s.

Pfeile in Abb. 5.18 c). Es konnte damit gezeigt werden, dass eine sinterungsbedingte Aktivitätseinbuße bei sehr geringem Metallgehalt ausgeschlossen werden kann, da dieser Effekt durch die geringe Oberflächendichte der Kolloidpartikel auf dem Trägerkorn unterbunden wurde (Wie in Abschnitt 5.2.3 dargelegt, ist der Metallgehalt von Pd<sub>Koll</sub>-3PVP mit  $N = 3$  nach visueller Beurteilung deutlich geringer als bei Pd<sub>Koll</sub>-Basis mit  $N = 1.5$ ). Das Ergebnis verdeutlichte zudem, dass in diesem Fall eine Temperaturbehandlung bei 150°C tatsächlich zu einer Entfernung des PVP von der Pd / PdO-Partikeloberfläche geführt hatte, und dass der Effekt der PVP-Entfernung bei metallischen Partikeln infolge der schlechteren Wechselwirkung mit PVP verstärkt wird. Dennoch zeigten die i. Vgl. zu den frischen Katalysatoren mit  $N < 3$  verminderten Aktivitäten von Pd<sub>Koll</sub>-PVP OF150/4 und RF150/4, dass effektive und kostengünstige (Alkinhydrierungs-) Katalysatoren vorzugsweise bei  $N < 3$  ohne anschließende thermische Gasphasenbehandlung hergestellt werden sollten (ZSA der frischen Katalysatoren mit  $N < 3$  ist jeweils höher als für alle drei Varianten mit  $N = 3$ ). Auf Basis dieser Testergebnisse wurde auf eine Untersuchung formierter Katalysatoren in der Hexin-Hydrierung verzichtet und nur die frischen Katalysatoren untersucht.

### 5.3.4 Zusammenfassung der Zimtsäuretests

Die beschriebenen Testergebnisse hatten gezeigt, dass sich die Präparationsparameter unterschiedlich stark auf eine Veränderung der Hydrieraktivität auswirkten. Bei Zusammenfassung der Teilergebnisse konnte festgestellt werden, dass eine Aktivitätssteigerung mit zunehmender Metallbeladung der Katalysatoren, zunehmend vereinfachter Trägertextur, zunehmendem Träger-pH-Wert sowie abnehmender Partikelgröße zu beobachten war. Um den letztgenannten Effekt genauer beschreiben und letztendlich die Art der aktiven Oberflächenplätze identifizieren zu können, wurde der Verlauf der Zimtsäureaktivitäten als Funktion der Partikelgröße mit dem Verlauf des Anteils bestimmter Oberflächenplätze (Flächen oder Ecken / Kanten, s. auch Abschnitt 7.1 auf Seite 163) auf einem Polyeder als Funktion der Partikelgröße miteinander verglichen. Wie die gemeinsame Auftragung der Partikelgrößenabhängigkeit der Zimtsäureaktivitäten mit den nach Hardeveld und Hartog [454] berechneten Oberflächenanteilen von Ecken und Kanten verschiedener idealisierter fcc-Polyeder zeigte, ließen sich die bislang als sphärisch erachteten PdO-Partikel nun näherungsweise als fcc-Oktaeder-maxB<sub>5</sub> charakterisieren (Abb. 5.19); als für die Zimtsäurehydrierung aktiven Zentren konnten im Rahmen dieser Näherung die Ecken und Kanten der Partikel angesehen werden.

Die genannten, abstrakten Parameter können im Hinblick auf eine präparative Vorgehensweise zur Erzielung (in Bezug auf die Zimtsäurehydrierung) aktiver Pd<sub>Koll</sub>-Katalysatoren wie in den folgenden Punkten beschrieben optimiert werden. Eine Übertragung auf das Aktivitäts-



## 5 Ergebnisse und Diskussion

und Selektivitätsverhalten der Alkinhydrierung wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

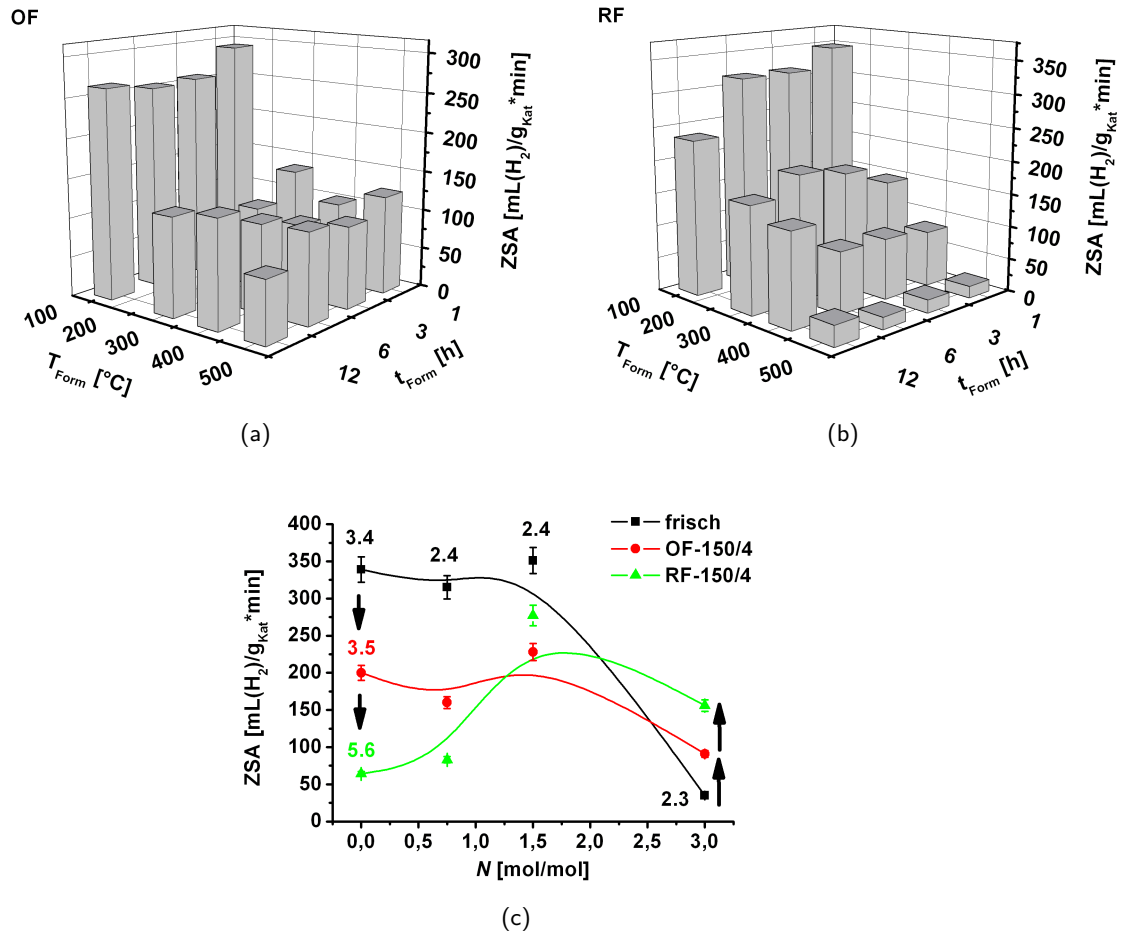


Abbildung 5.18: Abhängigkeit der Zimtsäureaktivität von Dauer und Temperatur einer thermischen Gasphasenbehandlung des Katalysators  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis in einer oxidierenden (2.25 Vol.%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ , a) und einer reduzierenden Atmosphäre (5 Vol.%  $\text{H}_2$  in  $\text{N}_2$ , b). (c): Aktivitätsänderung bei Variation des PVP/Metall-Verhältnisses  $N$  für frische Katalysatoren und ihre für 4 h bei  $150^\circ\text{C}$  Gasphasenbehandelten Analoga. Zahlenwerte in den Diagrammen geben den durch TEM-Messungen ermittelten  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikeldurchmesser des betreffenden Katalysators an.

### 1. Kolloid-Herstellung:

- Anwendung eines möglichst niedrigen Hydrolyse-pH-Werts; zur Vermeidung von Metallverlusten sollte ein pH-Wert von 7 gewählt werden.
- Verwendung möglichst kurzkettiger PVP-Qualitäten, da diese (bei gegebener Temperatur) für eine bessere Immobilisierbarkeit der  $\text{PdO}$ -Partikel sorgen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

- c) Vermeidung zu großer PVP-Überschüsse. Das PVP/Metall-Verhältnis sollte kleiner als drei sein, um eine Bedeckung der Partikeloberfläche und eine mangelhafte Immobilisierung zu verhindern.
- d) Die für die Hydrolyse verwendete Base und die Alterungsbedingungen hatten keine Auswirkungen auf die Aktivität in der Zimtsäurehydrierung.

### 2. Kolloid-Immobilisierung:

- a) Verwendung von Kohleträgern geringer Oberflächen und Porenvolumina, wobei die Natur des Trägers (kohlebasierte Katalysatoren sind aktiver als oxidbasierte) einen bedeutenderen Einfluß spielt als die textuellen Eigenschaften.
- b) Hinsichtlich des pH-Werts ließ sich nur eine schwache Aktivitätssteigerung für zunehmend basische Träger erkennen.
- c) Maximale Aktivitäten wurden bei Verwendung von Kohle A und Kohle D erzielt.
- d) Die Immobilisierungstemperatur hatte keine Auswirkung auf die Aktivität.

### 3. Thermische Nachbehandlung (Formierung):

- a) Verzicht auf jegliche thermische Nachbehandlung, wenn das PVP/Metall-Verhältnis kleiner als 3 ist.
- b) Reduktive Nachbehandlung, wenn das PVP/Metall-Verhältnis größer oder gleich 3 ist (Freilegung der Partikeloberfläche).

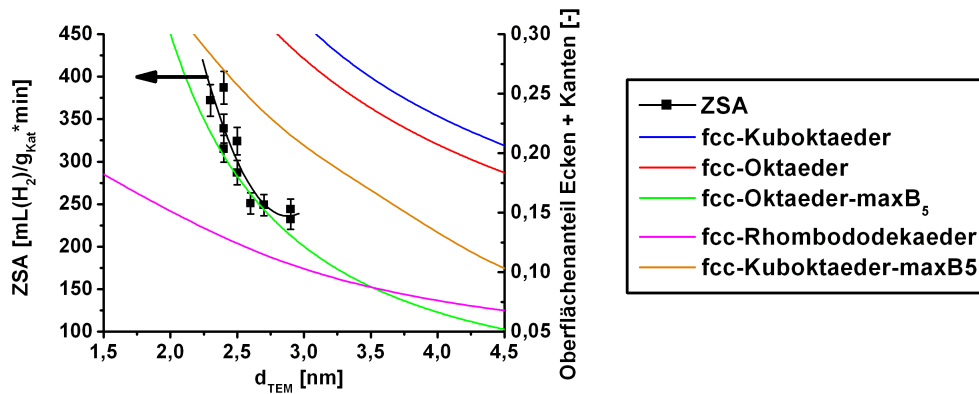


Abbildung 5.19: Auftragung der nach Hardeveld und Hartog [454] berechneten Oberflächenanteile von Ecken und Kanten unterschiedlicher fcc-Polyeder (rechte Achse) zusammen mit den experimentell gewonnenen Zimtsäureaktivitäten (linke Achse) gegen den mittleren Partikeldurchmesser  $d_{TEM}$ .

## 5.4 Wie wirken sich die Syntheseparameter auf das katalytische Verhalten aus? - II: Selektivhydrierung von 2-Hexin

### 5.4.1 Vorbemerkungen

Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 auf Seite 56 dargelegt wurde, ist das Verständnis der einer selektiven Alkinhydrierung zugrundeliegenden Mechanismen alles andere als einheitlich. Mehrere unterschiedliche Modellansätze liefern partiell schlüssige, zueinander jedoch teilweise im Gegensatz stehende Vorstellungen, welches die für eine hohe Aktivität bzw. Selektivität verantwortlichen Aktivzentren seien. Ferner wurde betont, dass unterschiedliche Gesetzmäßigkeiten für die Hydrierung terminaler und interner Alkine gelten; die nachfolgende Diskussion wird sich auf die letztgenannte Stoffgruppe beschränken.

Nach Bönemann *et al.* zeichnen sich Katalysatoren mit hoher Aktivität in der Zimtsäurehydrierung und zugleich hoher Akenselektivität in der Alkinhydrierung (Hydrierung von 3-Hexin-1-ol) durch stark stabilisierte, kleine Palladiumpartikel aus [388], die, als idealisierte Polyeder betrachtet, einen erhöhten Anteil koordinativ *ungesättigter* Zentren an ihrer Oberfläche aufweisen sollten. In gleicher Weise berichten Anderson *et al.* bei der Hydrierung von 2-Hexin über die vermehrte Bildung von Nebenprodukten an den Flächen von Pd-Partikeln, was durch deren selektive Vergiftung (beispielsweise mit Blei im Falle der Lindlar-Katalysatoren) unterbunden werden kann [356]. Demgegenüber weisen sowohl die Betrachtungen von Mayer *et al.* [345, 357] an unterschiedlich orientierten Pd-Einkristallen als auch die Flächennormierten Umsatzzahlen nach Kiwi-Minsker *et al.* [364] mit gleicher Berechtigung auf die Bedeutung koordinativ *gesättigter* Oberflächenplätze ((111)-Oberflächen von Kuboktaedermax B<sub>5</sub>-Kristalliten, die aus einer hexagonalen Schicht von Pd C<sub>9</sub><sup>3</sup>-Zentren aufgebaut werden) für die selektive Bildung von cis-Alkenen hin.

Neben diesen kontrovers diskutierten Aspekten der Struktursensitivität sei an dieser Stelle auf die in Abschnitt 2.3.2 dargelegte Bedeutung des elektronischen Zustandes der Pd-Partikel, der Gegenwart einer (selektiven / unselektiven)  $\beta$ -PdH-Phase sowie extrinsischer (z.B. Stofftransport- oder Lösemittel-) Effekte hingewiesen.

Wie bereits angedeutet wurde, mußte sich die katalytische Untersuchung der Pd<sub>Koll</sub>-Katalysatoren auf sinnvoll ausgewählte Beispiele beschränken. Ein parallelisiertes Screening aller Katalysatoren mit singulärer End-Analytik hätte im Falle komplexer Reaktionen wie der Alkinhydrierung nur sehr bedingt aussagekräftige Ergebnisse liefern können; die neben der Umsetzung des Edukts interessierende Bildung von Folgeprodukten setzt in vielen Fällen erst nach vollständigem Umsatz ein, was eine kontinuierliche Beprobung des Reaktionsver-

laufs unerlässlich gemacht hätte. Der hiermit verbundene, erhebliche apparative Aufwand konnte, wie dargestellt, durch die Durchführung eines einfachen Aktivitätstests (Zimtsäurehydrierung) umgangen werden; dabei kristallisierten sich (neben dem Lindlar-  $[\text{Pd}_{\text{Lindlar}}]$ , den beiden Referenz-  $[\text{Pd}_{\text{Ref, Ox}}, \text{Pd}_{\text{Ref, Red}}]$  und dem  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis-Katalysator) vor allem jene Katalysatoren als untersuchenswert heraus, die unter Variation des Hydrolyse-pH-Werts  $\text{pH}_{\text{Hydr}}$  ( $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -pH6), des PVP-Metall-Verhältnisses  $N$  ( $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -0PVP) und des Trägermaterials ( $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ - $\text{CaCO}_3$ ) hergestellt wurden. Die Untersuchung dieser Katalysatoren erfolgte anhand der absatzweisen Flüssigphasenhydrierung des auch in der Literatur häufig untersuchten 2-Hexins in n-Heptan bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck (Substrat/Metall-Verhältnis = 1000).

Im Zuge der geplanten Untersuchungen stellte sich die Frage, nach welchen Kriterien der Verlauf einer komplexen Hydrierreaktion beurteilt werden kann. Um eine Vergleichbarkeit mit Literaturdaten sicherzustellen, mußten Kriterien gewählt werden, die vom Substrat/Metall-Verhältnis unabhängig, mithin also relativer Natur sind. Für die Hydrierung interner Alkine ist neben dem "Zeitpunkt" (Umsatzgrad  $X_{\text{NP}}$  des Edukts) des Einsetzens der Nebenproduktbildung vor allem das relative Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten des cis-Alkens und trans-Alkens ( $r_{\text{cis/trans}}$ , charakterisiert die Nebenproduktbildung durch Isomerisierung) sowie jenes des cis-Alkens und Alkans ( $r_{\text{cis/an}}$ , charakterisiert die Nebenproduktbildung durch Folgehydrierung) von Interesse. Als Bildungsgeschwindigkeit wurde die maximale Steigung des jeweiligen Konzentrations-Zeit-Profiles ermittelt. Für die Systeme dieser Arbeit (mit konstantem Substrat/Metall-Verhältnis) wurde zusätzlich die zur Erzielung vollständigen Umsatzes benötigte Zeit  $t_{100}$  betrachtet.

Wie beschrieben wurde, konnten unter Anwendung unterschiedlicher PVP-Qualitäten Katalysatoren deutlich unterschiedlicher Metallgehalte gewonnen werden ( $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -PVP29,  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -PVP55,  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -PVP1300). In Analogie zu den in Abschnitt dargelegten Ausführungen sowie auf Basis der dort getroffenen Annahmen konnte eine Stofftransportlimitierung der Hexinhydrierung nach dem Koros-Nowak-Kriterium [452] ausgeschlossen werden. Als Vorgriff auf die  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren werden demnach hier zunächst die Konzentrations-Zeit-Verläufe (s. Tabb. 7.9, 7.10 und 7.11 auf Seite 176) dieser drei Katalysatoren betrachtet; die ihnen entnehmbaren Reaktionsgeschwindigkeiten (ausgedrückt als Reziprokes der für vollständigen 2-Hexin-Umsatz benötigten Zeit  $t_{100}$ ) korrelierten linear mit der Palladiumbeladung - mithin konnten intrinsische Aktivitäten und Selektivitäten gemessen werden (Abb. 5.20)<sup>7</sup>. Das Ergebnis deutete gleichzeitig darauf hin, dass in Anbetracht der nahezu konstanten

<sup>7</sup>Zum gleichen Ergebnis kommt eine Auswertung nach dem Madon-Boudart-Kriterium [455], das bei doppeltlogarithmischer Auftragung eine Geradensteigung von 1,3 ergibt, deren Wert ( $> 1$ ) ein Indiz für eine im kinetischen Regime verlaufende Reaktion darstellt.

Partikelgröße und unter Annahme einer ebenso konstanten Dispersität der betrachteten Katalysatoren die Kettenlänge des PVP-Stabilisators die Zugänglichkeit der Aktivzentren nicht beeinflusst.

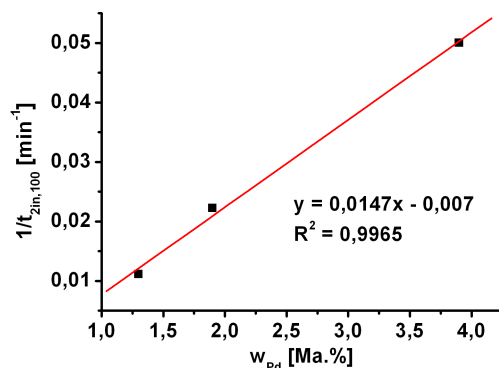


Abbildung 5.20: Lineare Korrelation zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit der Flüssigphasenhydrierung von 2-Hexin (10 mL in 90 mL Heptan) bei 20°C und  $p(\text{H}_2) = 1100$  mbar ( $m_{Kat} = 200$  mg) und der Palladium-Beladung (Koros-Nowak-Auftragung). Für die Auftragung wurden (in steigender Reihenfolge der Metallbeladungen) die Katalysatoren  $\text{Pd}_{Koll}\text{-PVP1300}$ ,  $\text{Pd}_{Koll}\text{-PVP55}$  und  $\text{Pd}_{Koll}\text{-PVP29}$  verwendet.

### 5.4.2 Hydrierungen mit PVP-freien Systemen (einschließlich $\text{Pd}_{Lindlar}$ und $\text{Pd}_{Ref,Ox}$ bzw. $\text{Pd}_{Ref,Red}$ )

In Bestätigung vielfach publizierter Ergebnisse der Literatur zeichnete sich der Lindlar-Katalysator durch eine hervorragende Leistungsfähigkeit in der Hydrierung von 2-Hexin aus (Abb. 5.21 a); innerhalb von  $t_{100} = 45$  min wurde das Edukt vollständig zum Zielprodukt cis-2-Hexen (c2en) umgewandelt. Nach weiteren 135 min ( $3 \cdot t_{100}$ ) wurden lediglich 20 % dieses Alkens wieder zu Nebenprodukten abgebaut, wobei die Isomerisierung zu trans-2-Hexen (t2en) mit  $r_{cis/trans} = 10$  gegenüber der Folgehydrierung zu Hexan (an) mit  $r_{cis/an} = 106,7$  von weitaus höherer Bedeutung war (Tab. 5.5, Eintrag 1). Das mit den  $\text{Pd}_{Koll}$ -Katalysatoren nachzubildende Alleinstellungsmerkmal des Lindlar-Katalysators war also neben der Erzielung einer quantitativen Ausbeute an cis-2-Hexen die hohe zeitliche Stabilität des Zielprodukts unter Reaktionsbedingungen.

Auffällig war eine zu Beginn der Hydrierung mit  $\text{Pd}_{Lindlar}$  beobachtbare, ca. 10 min andauernde Induktionsphase. Während ungeträgertes Palladiumoxid bereits bei RT und niedrigen  $\text{H}_2$ -Partialdrücken sehr leicht unter erheblicher, teils zu Sinterung führender Wärmeentwicklung zum Metall und weiter zu Palladiumhydrid reduziert wird, kann dieser Vorgang nach

Nishimura *et al.* in flüssiger Phase durch die Wasserstofflöslichkeit im Lösemittel verzögert werden und so zum Auftreten von Induktionsphasen in der katalytischen Anwendung führen [283]. Allerdings kann in Kenntnis der raschen Reduktion der freien oxidischen Kolloide (s. Abschnitt 5.1.4) das Phänomen nicht als für die Reduktion zu Metall erforderliche Zeit interpretiert werden: Die einzige als limitierender Faktor für die Reduktion infrage kommende Größe, die Wasserstofflöslichkeit im Lösemittel, ist in Heptan ( $4.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) [456] sogar noch signifikant höher als in Wasser ( $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) [457]. Nach Maier *et al.* ist dagegen eine zu Beginn konstante Hydriergeschwindigkeit charakteristisch für exponierte 100-Oberflächen, während eine wie im vorliegenden Beispiel beobachtbare langsame Zunahme der Hydriergeschwindigkeit vielmehr auf eine dominierende Exposition von (111)-Oberflächen hindeutet [320]. Bei der Hydrierung von 2-Hexin an versetzungsfreien (111)-Oberflächen eines Pd-Einkristalls wurden in der gleichen Arbeit zudem deutlich höhere Werte für  $r_{cis/trans}$  (14) und  $r_{cis/an}$  (35) ermittelt als an einer (110)-Oberfläche ( $r_{cis/trans} = 2.6$  und  $r_{cis/an} = 9$ ); dies unterstützt die Ansicht, dass hauptsächlich koordinativ gesättigte Pd-Zentren für die Bildung von cis-2-Hexen verantwortlich sind.

Die mit Lindlar-Katalysatoren erzielbare Leistungsfähigkeit in der Alkinhydrierung ist in starkem Maße sowohl von der Herkunft des Katalysators als auch vom Substrat, dem Lösemittel und der Temperatur abhängig. Während der gleiche Lindlar-Katalysator bei der Hydrierung von 3-Hexin-1-ol in Ethanol bei  $-10^\circ\text{C}$  vergleichbare Werte für  $t_{100}$ ,  $r_{cis/trans}$  und  $r_{cis/an}$  erbringt (Eintrag 2), wird für die Hydrierung von 2-Hexin unter den Bedingungen dieser Arbeit mit einem von Aldrich bezogenen Lindlar-Katalysator eine der Isomerisierung etwa gleichrangige Folgehydrierung beobachtet (Eintrag 3). Eine deutliche Unterdrückung beider Nebenreaktionen um eine Größenordnung resultierte dagegen, wenn die Hydrierung in Toluol und bei erhöhter Reaktionstemperatur ( $50^\circ\text{C}$  statt  $25^\circ\text{C}$ ) vorgenommen wurde (Eintrag 4).

Nach Maier *et al.* [357] erweist sich ein konventioneller kohlebasierter Palladiumkatalysator als sehr anfällig für die Bildung von Nebenprodukten (Eintrag 5); die gegenüber der Produktbildung dominierenden Nebenreaktionen ( $r_{cis/trans}$  und  $r_{cis/an} < 1$ ) setzen bereits bei einem Edukt-Umsatz von 50 % ein. Im Gegensatz zum Literaturbeispiel konnten (bei gleichem Ausmaß an Nebenreaktionen) dagegen mit  $\text{Pd}_{Ref,Ox}$  80 % des 2-Hexins zu cis-2-Hexen hydriert werden (Abb. 5.21 b); die Aktivität war gegenüber dem Lindlar-Katalysator jedoch noch deutlich (um den Faktor 2.4) vermindert ( $t_{100} = 60 \text{ min}$ , Eintrag 6). Der letztgenannte Effekt kann (selbst bei Vernachlässigung einer Bedeckung der Pd-Oberfläche durch Blei) nicht allein auf die unterschiedliche mittlere Partikelgröße zurückgeführt werden, da nach rein geometrischen Betrachtungen die exponierte Pd-Oberfläche beim Übergang von  $\text{Pd}_{Lindlar}$  zu  $\text{Pd}_{Ref,Ox}$  nur um den Faktor 1.6 abnimmt. Der Konzentrationsverlauf der Ne-

## 5 Ergebnisse und Diskussion

benprodukte wies das typische Muster einer Konsekutivreaktion auf; demnach schienen im Falle von  $\text{Pd}_{\text{Ref},\text{Ox}}$  aus dem primär gebildeten c2en zuerst dessen trans- (t2en) und Regioisomer (t3en), und erst danach das Produkt der Folgehydrierung (an) zu entstehen. Ein ähnliches Verhalten war auch beim reduzierten Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Ref},\text{Red}}$  zu beobachten (Abb. 5.21 c); auffälliger Unterschied war neben der verdoppelten Aktivität ( $t_{100} = 25$  min, Eintrag 7) und der erhöhten maximalen c2en-Konzentration jedoch die konstante Geschwindigkeit der Hexan-Bildung, die auf eine Limitierung der Folgehydrierung durch die Zahl der hierfür verfügbaren Zentren hindeutete und den Wert oxidischer Systeme für eine Unterdrückung dieser Folgehydrierung deutlich macht. Allein auf Basis der in dieser Arbeit gewonnenen Charakterisierungsdaten (Partikeldurchmesser und Größe der exponierten Pd-Oberfläche) kann das unterschiedliche Verhalten von  $\text{Pd}_{\text{Ref},\text{Ox}}$  und  $\text{Pd}_{\text{Ref},\text{Red}}$  nicht interpretiert werden.

Die Bedeutung der kolloidalen Präparationsweise gegenüber jenen der Referenz- bzw. des Lindlar-Katalysators wird aus dem Konzentrations-Zeit-Diagramm der Hydrierung mit  $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-0PVP}$  deutlich, der wie die ersteren keinen Polymerstabilisator enthält (Abb. 5.21 d). Der dem beim Lindlar-Katalysator ermittelten sehr ähnliche Wert von  $t_{100} = 40$  min verdeutlichte, dass die mittlere Partikelgröße der für die Aktivität in der Alkin-Hydrierung dominierende Parameter zu sein schien (Eintrag 8). Bei nahezu identischen  $d_{\text{TEM}}$ -Werten von  $(3.4 \pm 1.3)$  nm ( $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-0PVP}$ ) bzw.  $(3.4 \pm 1.7)$  nm ( $\text{Pd}_{\text{Lindlar}}$ ) konnte der Grund für die Unterdrückung der Nebenreaktionen auf die Gegenwart von Blei bzw. die Natur des Calciumcarbonat-Trägers eingeschränkt werden. Die sich bereits bei den vorangehend beschriebenen Hydrierungen aus den Induktionsphasen andeutende dominierende Exposition von (111)-Oberflächen konnte für den Kolloid-basierten Katalysator durch ein Röntgenbeugungsexperiment der Ausbauprobe bestätigt werden: Gemäß Abb. 5.22 a und b trat bei gegenüber dem frischen Katalysator kaum veränderter Partikelgröße hauptsächlich der einer (111)-Orientierung entsprechende Reflex in hoher Intensität hervor. Als weiteres Ergebnis dieses Hydrierexperiments konnte festgehalten werden, dass die kolloidale Präparationsweise allein gegenüber dem oxidischen Referenzkatalysator keine Verbesserung im Hinblick auf die erzielbare Produktausbeute bzw. eine Unterdrückung der Nebenreaktionen erbrachte ( $r_{\text{cis/trans}} = 0.4$ ,  $r_{\text{cis/an}} = 0.5$ ).

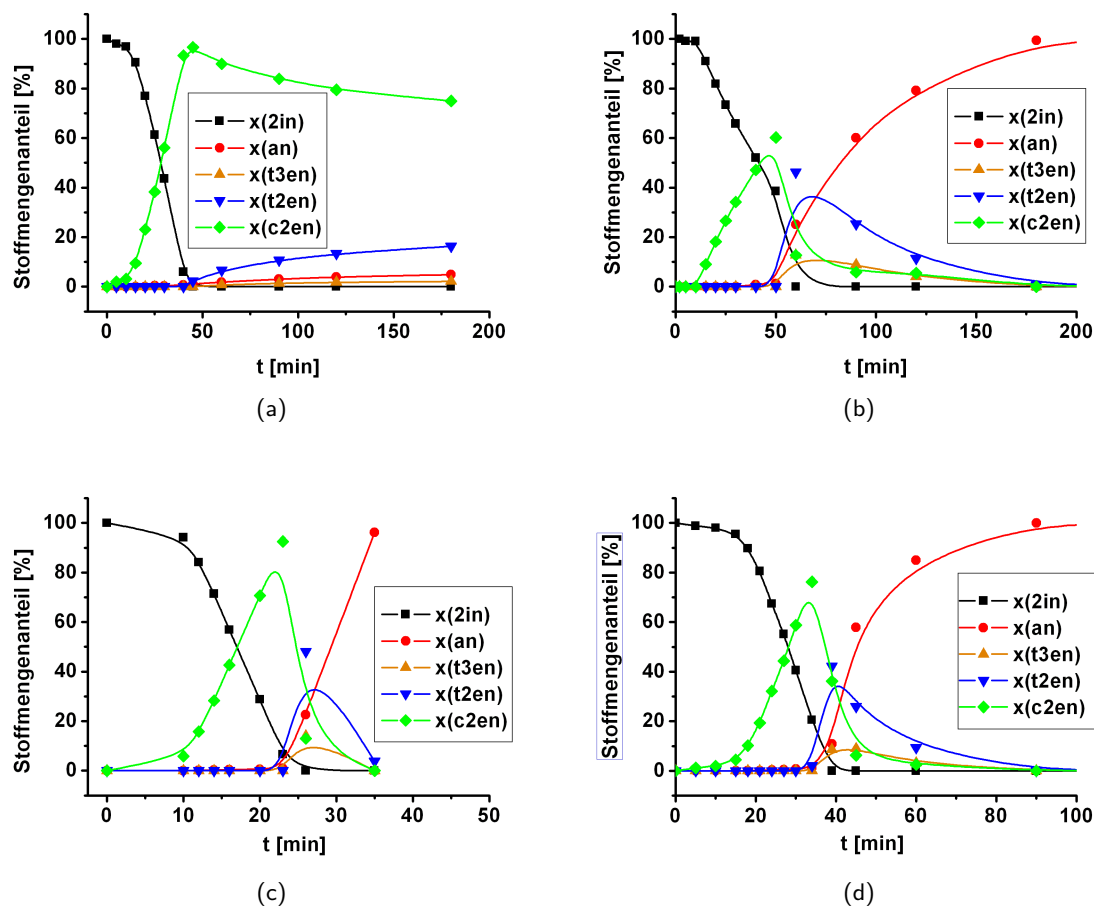


Abbildung 5.21: Konzentrations-Zeit-Diagramme der Flüssigphasenhydrierung von 2-Hexin (10 mL in 90 mL Heptan) bei  $20^\circ\text{C}$  und  $p(\text{H}_2) = 1100 \text{ mbar}$  ( $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$ ). (a) kommerzieller Lindlar-Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Lindlar}}$ , (b) nicht-reduzierter Palladium-Referenz-Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Ref}, \text{Ox}}$ , (c) reduzierter Palladium-Referenz-Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Ref}, \text{Red}}$ , (d) PVP-freier Kolloid-Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Koll-0PVP}}$ .



## 5 Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 5.5:** Synopse relativer Produkt-Bildungsgeschwindigkeiten bei der Flüssigphasenhydrierung interner Alkine mit  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ - und Referenzkatalysatoren sowie Palladiumkatalysatoren der Literatur.  $d_{\text{TEM}}$ : transmissionselektronenmikroskopisch bestimmter mittlerer Partikeldurchmesser; T: Temperatur;  $t_{100}$ : zur Erzielung vollständigen Umsatzes benötigte Zeit;  $X_{\text{NP}}$ : Umsatz Alkin, ab dem Nebenproduktbildung eintritt;  $r_{\text{cis/trans}}$ ,  $r_{\text{cis/an}}$ : relative Produkt-Bildungsgeschwindigkeiten von cis- und trans-Alkene bzw. von cis-Alken und Alkan.

Nr.	Katalysator	$d_{\text{TEM}}$ [nm]	Substrat	T [°C]	Lsgsm.	$t_{100}$ [min]	$X_{\text{NP}}$ [%]	$r_{\text{cis/trans}}$	$r_{\text{cis/an}}$	Lit.
1	$\text{Pd}_{\text{Lindlar}}$	$3.4 \pm 1.7$	2-Hexin	25	Heptan	45	95	10	106.7	hier
2	$\text{Pd}_{\text{Lindlar}}$	k. A.	3-Hexin-1-ol	-10	Ethanol	-	100	16.7	50	[388]
3	$5\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Pb}$ (Lindlar; Aldrich)	k. A.	2-Hexin	25	Heptan	-	95	2.7	4	[357]
4	$5\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Pb}$ (Lindlar; AlfaAesar)	k. A.	2-Hexin	50	Toluol	-	100	146.3	1170	[356]
5	$10\text{Pd}/\text{C}$	k. A.	2-Hexin	25	Heptan	-	50	0.3	0.4	[357]
6	$\text{Pd}_{\text{Ref, Ox}}$	$5.3 \pm 2.3$	2-Hexin	25	Heptan	60	80	0.3	0.6	hier
7	$\text{Pd}_{\text{Ref, Red}}$	$4.5 \pm 1.5$	2-Hexin	25	Heptan	25	80	0.5	0.9	hier
8	$\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-0PVP}$	$3.4 \pm 1.3$	2-Hexin	25	Heptan	40	80	0.4	0.5	hier
9	$\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Basis}$	$2.4 \pm 0.5$	2-Hexin	25	Heptan	20	80	0.6	1.9	hier
10	$1\text{Pd}/\text{C}$ , aus Cinchonidin - stabilisiertem Kolloid	4.5	2-Hexin	25	Octan	-	100	0.4	2.5	[458]
11	$1\text{Pd}/\text{TiO}_2$ , aus Phenanthrolin - stabilisiertem Kolloid	4.5	2-Hexin	25	Octan	-	80	2.1	6.25	[458]
12	$1\text{Pd}/\text{C}$ , aus n-Butylphenanthrolin - stabilisiertem Kolloid	4.5	2-Hexin	25	Octan	-	100	67	640	[458]
13	$\text{Pd}_{\text{Ref, Ox}} + 1,5\text{-PVP-10}$	$5.3 \pm 2.3$	2-Hexin	25	Heptan	55	80	0.3	0.5	hier
14	$\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-CaCO}_3$	$2.3 \pm 0.5$	2-Hexin	25	Heptan	20	80	1.4	3.3	hier
15	$1\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Imp. $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Calc.}$ )	3.4	2-Hexin	25	Toluol	-	50	48	240	[356]
16	$5\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ (DP $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ mit NaOH + Red. Mit $\text{HCOONa}$ )	8-10	2-Hexin	25	Heptan	-	20	0.7	0.5	[357]
17	$\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-pH6}$	$2.4 \pm 0.5$	2-Hexin	25	Heptan	60	80	0.9	0.4	hier
18	$\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Optimiert}$	$2.4 \pm 0.5$	2-Hexin	25	Heptan	25	80	3.8	6.5	hier

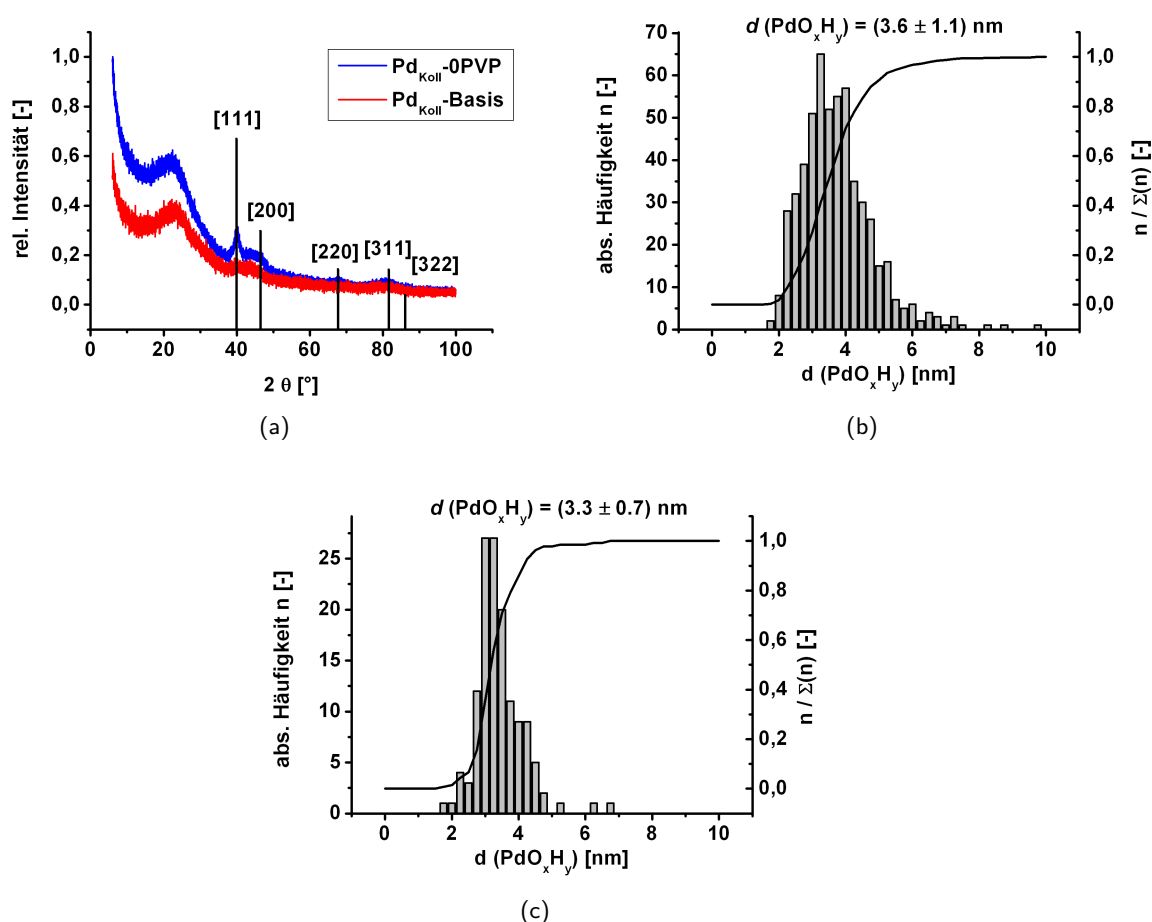


Abbildung 5.22: Röntgendiffraktogramme (a) und Histogramme der Katalysatoren Pd<sub>Koll</sub>-0PVP (b) und Pd<sub>Koll</sub>-Basis (c) nach Einsatz in der Flüssigphasenhydrierung von 2-Hexin.

### 5.4.3 Hydrierungen mit PVP-haltigen Pd<sub>Koll</sub>-Katalysatoren

Die gegenüber Pd<sub>Koll</sub>-0PVP beobachtbare Aktivitätssteigerung bei Anwendung von PVP in Pd<sub>Koll</sub>-Basis ( $t_{100} = 20 \text{ min}$ , Eintrag 9; s. Abb. 5.23 a) konnte nicht auf die in den frischen Katalysatoren vorliegenden unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen zurückgeführt werden, da sich diese gemäß Abb. 5.22 b und c unter Hydrierbedingungen einander angleichen. Im Vergleich zu Pd<sub>Lindlar</sub>, den Referenz-Katalysatoren sowie dem TMACI (quarternären Stickstoff) enthaltenden Pd<sub>Koll</sub>-0PVP konnte somit auch PVP eine aktivitätserhöhende Wirkung auf die Leistungsfähigkeit von Pd-Katalysatoren in der Hexin-Hydrierung zugeschrieben werden. Wenn auch noch schwach ausgeprägt, bewirkte die Gegenwart des stickstoffhaltigen Polymers zudem eine deutliche Unterdrückung der Folgehydrierung ( $r_{cis/an} = 1.9$ ); vergleichbare

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Effekte organischer Additive auf das Selektivitätsverhalten kohlegeträgerter Palladiumkatalysatoren sind zwar bereits aus den Arbeiten von Schmid *et al.* bekannt, allerdings unter Verwendung des wesentlich teureren Cinchonidins (Eintrag 10). Durch weiteres aufwendiges Additiv-Design konnten von dieser Arbeitsgruppe die Werte von  $r_{cis/trans}$  und  $r_{cis/an}$  auf 2.1 und 6.25 (Phenanthrolin, Eintrag 11) bzw. 67 und 640 (n-Butylphenanthrolin, Eintrag 12) gesteigert werden, was bei industrieller Umsetzung dieser Katalysatorsysteme allerdings eine Präparation in Essigsäure sowie die problematische Reduktion mit elementarem Wasserstoff erfordern würde [458].

Das Hydrierverhalten von Pd<sub>Koll</sub>-Basis legte die Frage nahe, ob ein Katalysator vergleichbarer Leistungsfähigkeit nicht auch durch analoge Modifizierung des nicht-Kolloid-basierenden Pd<sub>Ref,Ox</sub> realisierbar wäre. Wie das Konzentrations-Zeit-Diagramm (Abb. 5.23 b) des mit  $N = 1.5$  Äquivalenten PVP nachträglich imprägnierten Materials verdeutlichte, konnte weder hinsichtlich der Aktivität noch hinsichtlich des Verhaltens der Nebenproduktbildung eine signifikante Verbesserung gegenüber Pd<sub>Ref,Ox</sub> bewirkt werden (Eintrag 13). Vielmehr konnte nach Modifizierung festgestellt werden, dass sich die Bildungsgeschwindigkeit des Folgeprodukts Hexan dem linearen Konzentrationsprofil des reduzierten Referenzkatalysators Pd<sub>Ref,Red</sub> deutlich anglich. Es konnte damit gezeigt werden, dass die Vorteile des Katalysators Pd<sub>Koll</sub>-Basis hinsichtlich Aktivität und Selektivität aus der Verbindung von kolloidaler Präparationsweise und der Verwendung von PVP herrühren. Dabei wurde die Wirkung von PVP auf Kontakt zwischen Substrat und Katalysator in einem Vergleichs-Hydrierexperiment mit Pd<sub>Koll</sub>-3PVP deutlich, in dessen Zuge zwar (wie bei Pd<sub>Koll</sub>-0PVP und -Basis) ein Anwachsen des mittleren Partikeldurchmessers auf  $(3.3 \pm 0.8)$  nm (vgl. Abschnitt 5.1.4), jedoch keine meßbare Hydrieraktivität verzeichnet werden konnte.

Nach den bis zu diesem Punkt erhaltenen Ergebnissen stellte sich die Frage, welchen Einfluß der Calciumcarbonat-Träger auf die Katalysator-Leistungsfähigkeit ausübt, der in der Zimtsäurehydrierung gegenüber den Kohle-basierten Katalysatoren lediglich eine deutliche Verminderung der Hydrieraktivität bewirkte. Roelofs *et al.* haben dagegen im Zusammenhang mit der Hydrierung von 3-Hexin-1-ol an PVP-stabilisierten, reduzierten Pd-Kolloiden bereits auf den förderlichen Einfluß eines basischen Trägers auf die Hydrieraktivität hingewiesen [403]: So läßt sich die Aktivität verdreifachen, wenn an Stelle eines Aktivkohleträgers Hydrotalcit verwendet wird. Schon früher haben Bönemann *et al.* über den selektivitätserhöhenden Einfluß von Calciumcarbonat-Trägern für die Pd-katalysierte Hydrierung von 3-Hexin-1-ol berichtet [388]. Während eine Aktivitätsbeeinflussung im Falle von Pd<sub>Koll</sub>-CaCO<sub>3</sub> nicht beobachtet werden konnte (Abb. 5.23 c), bewirkte das basische Oxid jedoch mit  $r_{cis/trans} = 1.4$  und  $r_{cis/an} = 3.3$  eine deutliche Inhibierung der Isomerisierung und Folgehydrierung

des cis-2-Hexens (Eintrag 14). Die große Bedeutung eines oxidischen Trägers erschließt sich darüberhinaus bei Vergleich von Pd<sub>Koll</sub>-OPVP mit einem Pd-Katalysator gleicher Beladung und Partikelgröße, jedoch auf Aluminiumoxid-Basis, der sich gemäß Anderson *et al.* durch ein selbst gegenüber Pd<sub>Lindlar</sub> deutlich verbessertes Selektivitätsverhalten auszeichnet (Eintrag 15) [356]. Aus Eintrag 16 schließlich wird ersichtlich, dass in Abwesenheit eines Modifikators ein selektiver Alkinhydrierungs-Katalysator nicht allein auf Basis eines Calciumcarbonat-Trägers hergestellt werden kann; gegenüber Pd<sub>Koll</sub>-CaCO<sub>3</sub> sind sowohl  $r_{cis/trans}$  (0.7) als auch  $r_{cis/an}$  (0.5) signifikant vermindert, wenn 8-10 nm große Pd-Partikel durch *deposition-precipitation* auf dem Träger immobilisiert werden.

Im Hinblick auf die Entwicklung von Alkinhydrierungs-Katalysatoren auf Basis von Kohle-trägern stellte sich im folgenden die Frage, inwieweit die beschriebene selektivitätsfördernde Wirkung von Oxidträgern lediglich die Basizität dieser Materialien zurückgeführt und durch eine Veränderung des Hydrolyse-pH-Werts  $pH_{Hydr}$  beeinflusst werden kann. Im Zuge der Zimtsäuretests erwies sich der bei niedrigem pH-Wert präparierte Pd<sub>Koll</sub>-pH6 trotz erheblich verminderten Metallgehalts als einer der aktivsten Kolloid-Katalysatoren. Eine vollständige Hydrierung von 2-Hexin konnte dagegen erwartungsgemäß nur nach einer i. Vgl. zu Pd<sub>Koll</sub>-Basis verdreifachten Zeitspanne erreicht werden (Abb. 5.23 d und Eintrag 17). Als in diesem Zusammenhang interessanter Effekt ließ sich bei Pd<sub>Koll</sub>-pH6 jedoch die im Rahmen der betrachteten Katalysatoren mit  $r_{cis/an} = 0.4$  deutlichste Tendenz zur Folgehydrierung verzeichnen. Es konnte vermutet werden, dass die in diesem Katalysator vorliegenden teilhydrolysierten ionischen Pd-Spezies oder die (infolge der dynamischen Hydrolyse-Bedingungen, s. Abschnitt 5.1.1) wahrscheinlich vermehrt CUS aufweisenden Partikeloberflächen für dieses Phänomen verantwortlich waren.

### 5.4.4 Optimierung der Pd<sub>Koll</sub>-Katalysatoren

Aus den Ergebnissen der Hydrierexperimente konnte gefolgert werden, dass sich geringe mittlere Partikeldurchmesser, ein hoher Hydrolyse-pH-Wert, eine möglichst versetzungsfreie Partikeloberfläche und die Gegenwart geringer Mengen PVP förderlich auf die Erzielung hoher Aktivitäten und cis-Alken-Ausbeuten in der Flüssigphasenhydrierung von 2-Hexin auswirken. Um diese Befunde zu verifizieren, wurde ein neuer Katalysator Pd<sub>Koll</sub>-Optimiert hergestellt, der sich gegenüber Pd<sub>Koll</sub>-Basis bei gleichem Träger (Kohle A) durch den Einsatz eines gealterten Kolloids ( $t_{Alt} = 150$  min) und einer verminderten PVP-Menge ( $N = 0.75$ ) sowie einen erhöhten Hydrolyse-pH-Wert ( $pH_{Hydr} = 8$ ) auszeichnete.

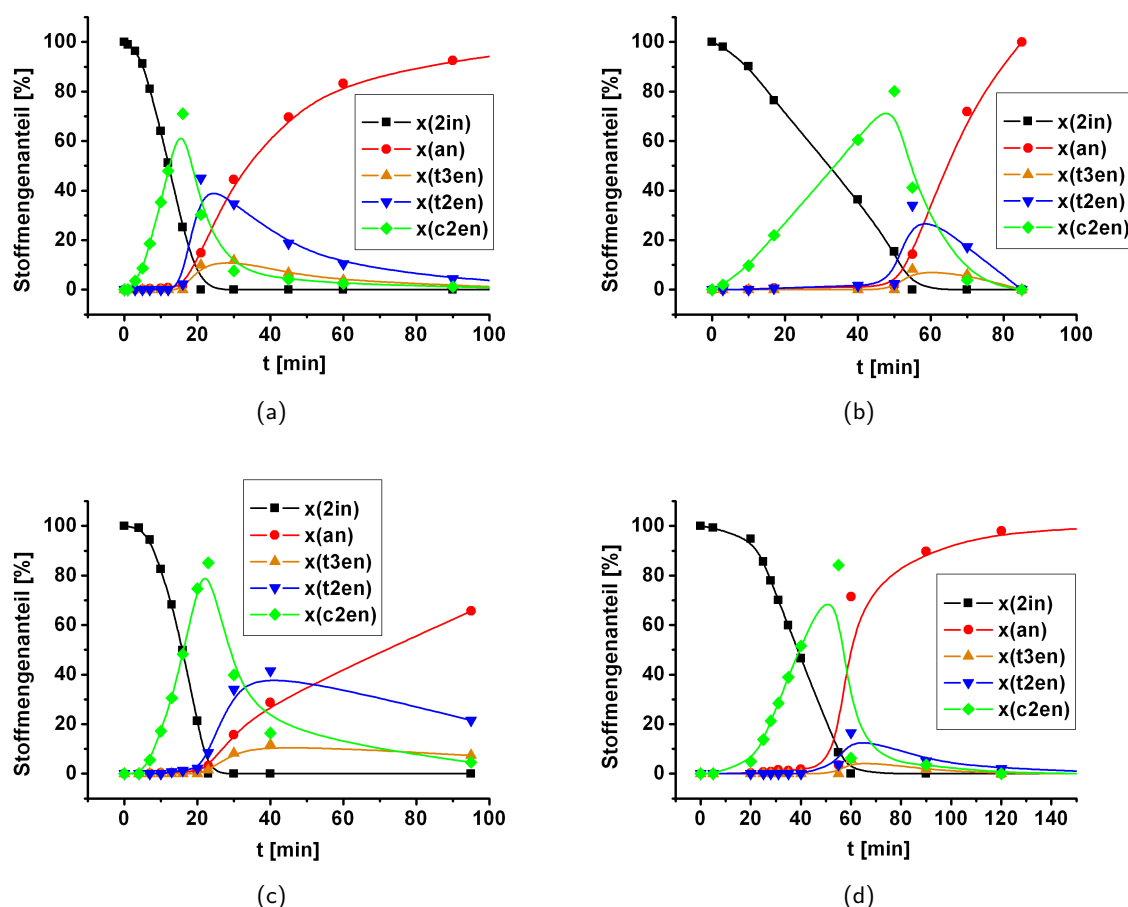


Abbildung 5.23: Konzentrations-Zeit-Diagramme der Flüssigphasenhydrierung von 2-Hexin (10 mL in 90 mL Heptan) bei 20°C und  $p(\text{H}_2) = 1100 \text{ mbar}$  ( $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$ ). (a) Basis-Kolloid-Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis, (b) nicht-reduzierter Palladium-Referenz-Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Ref, Ox}}$  nach Modifizierung mit 10 Ma.% PVP, (c) Calciumcarbonat-geträgerter Kolloid-Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-CaCO}_3$ , (d) Kolloid-Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-pH6}$  mit niedrigem Hydrolyse-pH-Wert.

Auf Basis der beschriebenen Überlegungen konnte damit erstmals ein kohlegeträgerter, blei-freier Palladiumkatalysator erhalten werden, mit dem gemäß dem Konzentrations-Zeit-Profil in Abb. 5.24 während der Flüssigphasenhydrierung eines Alkins eine signifikante Unterdrückung der Folgehydrierung zum Alkan ( $r_{\text{cis}/\text{an}} = 6.5$ ) sowie der Isomerisierung zum trans-2-Hexen ( $r_{\text{cis}/\text{trans}} = 3.8$ ) erzielt werden konnte. Bei einer gegenüber dem Lindlar-Katalysator deutlich erhöhten Aktivität ( $t_{100} = 25 \text{ min}$ , Eintrag 18) enthielt die Hydrier-Suspension nach 180 min Reaktionszeit noch immer über 36 % ungesättigte Verbindungen; die annähernd konstante Bildung von Hexan nach 60 min Reaktionszeit war in hohem Maße der Hydrierung

von trans-2-Hexen zuzuschreiben, während das zu diesem Zeitpunkt vorliegende cis-2-Hexen keiner Folgehydrierung mehr zu unterliegen schien.

Die Gründe für das selektive Hydrierverhalten von Pd<sub>Koll</sub>-Optimiert können an dieser Stelle nicht restlos aufgeklärt werden. Die verlängerte Alterungszeit in Verbindung mit den bei pH<sub>Hydr</sub> = 8 noch intakten Gleichgewichtsbedingungen der Pd(OH)<sub>2</sub>-Abscheidung und -Wiederauflösung sprechen für die Ausbildung von Partikeln mit hohem Anteil von Flächen thermodynamisch begünstigter Orientierung, die bei metallischen Partikeln die (111)-Oberflächen sind. Darüberhinaus ist bekannt, dass metallische (111)-Oberflächen die stärkste Adsorptionseenthalpie für PVP aufweisen, was beispielsweise für die formselektive Synthese tetraedrischer Platin-Nanopartikel ausgenutzt wird (die nicht oder schwächer bedeckten (100)-Oberflächen "wachsen" bis zur Spitzenbildung "heraus") [459]. Es könnte gemutmaßt werden, dass das auf den (111)-Flächen eines (gemäß Abschnitt 5.3.4 max-B<sub>5</sub>-oktaedrischen) PdO-Partikels adsorbierte PVP während der Hydrierreaktion auf diesen Flächen adsorbiert bleibt und nur die CUS unbedeckt läßt, die letztlich zwar die Hydrierung von 2-Hexin zu cis-2-Hexen bzw. die Isomerisierung von cis-2-Hexen zu trans-2-Hexen, nicht jedoch deren Folgehydrierung zulassen. In Pd<sub>Lindlar</sub> würde diese inhibierende Rolle von Blei übernommen, das zudem die Isomerisierungsreaktion stärker als PVP unterdrückt. Demgemäß scheint die "partielle Vergiftung" selektiver Alkinhydrierkatalysatoren nicht, wie zumeist angenommen, auf einer Blockierung der CUS, sondern auf der von Anderson *et al.* [356] postulierten Bedeckung der Pd-Flächen zu beruhen. Das eigentümliche, nach 60 min einen Knick aufweisende Konzentrationsprofil von Pd<sub>Koll</sub>-Optimiert könnte zudem dahingehend interpretiert werden, dass die geringen an der Pd-Oberfläche adsorbierten PVP-Mengen unter den Bedingungen der Hydrierung nicht statisch gebunden sind, sondern von stärker adsorbierenden Spezies partiell verdrängt werden können. Zu diesen Spezies könnte neben 2-Hexin das cis-2-Hexen gehören; nach dessen nahezu vollständigem Abbau bei t = 60 min kann die Oberfläche wieder von PVP bedeckt werden. Die Adsorptionswechselwirkung von PVP mit der Pd-Oberfläche scheint stärker zu sein als jene des trans-2-Hexens, dessen Folgehydrierung (und vorausgehend offensichtlich dessen Adsorption) effektiv von PVP verhindert wird.

Durch die in dieser Arbeit entwickelte Vorgehensweise der Katalysatorpräparation konnte die Leistungsfähigkeit Kohle-geträgerter Palladiumkatalysatoren für die Alkin-Hydrierung deutlich verbessert werden. Die präsentierte schnelle, robuste und kostengünstige kolloidale Präparationstechnik macht Katalysatoren zugänglich, mit denen die Ausbeute des cis-Alkens durch Unterdrückung der Folgehydrierung und -isomerisierung signifikant erhöht werden konnte. Zukünftige, über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehende Ansätze könnten im Hinblick auf ein tieferes mechanistisches Verständnis und eine weitere Optimierung

## 5 Ergebnisse und Diskussion

hinsichtlich der cis-Alken-Ausbeuten die folgenden Maßnahmen umfassen:

- Eine Überprüfung der Rolle von Additiven durch Dotierung des  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis mit stärker adsorbierenden Polymeren,
- Eine weitere Erhöhung des Hydrolyse-pH-Werts auf 9 und 10 sowie eine weitergehende Untersuchung der Alterungsbedingungen,
- eine Kombination der beiden erstgenannten Aspekte mit dem Einsatz eines Calcium-carbonat-Trägers
- die Synthese eines Kolloids unter Beteiligung eines Additivs, das anstelle auf (111)-Oberflächen an anderen Oberflächen adsorbiert,
- CO-DRIFTS-Untersuchungen zum Nachweis bestimmter Oberflächen-Dominanzen

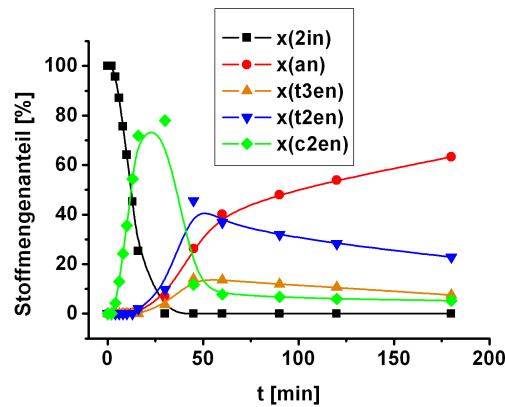


Abbildung 5.24: Konzentrations-Zeit-Diagramm der Flüssigphasenhydrierung von 2-Hexin (10 mL in 90 mL n-Heptan) bei 20°C und  $p(\text{H}_2) = 1100 \text{ mbar}$  ( $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$ ) mit dem optimierten Katalysator  $\text{Pd}_{\text{Koll-Opt}}$ .

## 6 Zusammenfassung

Thema der vorliegenden Arbeit war die Aufklärung von Syntheseparameter-Wirkungs-Beziehungen heterogener, oxidischer Palladiumkatalysatoren für den Einsatz in der Flüssigphasenhydrierung des internen Alkins 2-Hexin.

Im Hinblick auf eine zeitliche und räumliche Trennung der Erzeugung dieser Partikel und ihrer Deposition auf unterschiedlichen Trägermaterialien potentiell nicht reproduzierbarer Oberflächeneigenschaften (insbes. diversen Aktivkohlen sowie einer repräsentativen Auswahl industriell angewandter Oxide wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ ) wurde zunächst die Möglichkeit untersucht,  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikel durch eine kolloidale Route, basierende auf der basischen Hydrolyse von Tetrachloropalladiumsäure ( $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ ) i. Ggw. von Poly-(vinylpyrrolidon) (PVP), zu synthetisieren und diese Kolloide vollständig und einfach auf einem Träger zu immobilisieren.

Aus der Untersuchung des **Vorgangs der Kolloid-Erzeugung und der Eigenschaften der Kolloide** konnten die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden:

1. Die als kostengünstige Palladiumquelle verwendete  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  enthält neben wenigen Pd-Clustern vorwiegend teilhydrolysierte Palladat-Spezies, deren Chloroliganden unterschiedlich stark an das Zentralmetall gebunden sind.
2. Bei Zugabe der alkalimetallfreien Base Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) wird zuerst die gleichzeitig vorliegende freie Salzsäure neutralisiert. Die zur Kolloidbildung führende Hydrolyse setzt ab einem pH-Wert von 4.5 ein; zur Vermeidung der Abscheidung unhydrolysierter Pd-Spezies während der Kolloid-Immobilisierung sollte als niedrigster Präparations-pH-Wert  $\text{pH}_{\text{Hydr}}$  jedoch ein Wert von 6 gewählt werden.
3. Ab einem pH-Wert von 9.5 ist keine Zunahme des Hydrolysegrades mehr zu beobachten; folglich kann der Bereich von  $\text{pH}_{\text{Hydr}}$  auf Werte bis 9.5 eingegrenzt werden.
4. Die während der Hydrolyse entstehenden Aquo-Hydroxo- und Aquo-Chloro-Komplexe unterliegen bei Raumtemperatur leicht einer Agglomeration, weswegen die Kolloid-Synthese unter Kühlung (hier bei 0 - 2 °C) erfolgen sollte.



## 6 Zusammenfassung

5. Die Hydrolyse ist ein Gleichgewichtsprozess, der sich zur Bildung hochdispenser, alterungs- und temperaturstabiler, kristalliner  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ -Kolloide (erzielbare Partikelgrößen zwischen  $(1.9 \pm 0.4)$  nm und  $(2.6 \pm 0.4)$  nm) und von  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Partikeln geringer Fehlstellendichte eignet.
6.  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ -Kolloide mit einem eng um mittlere Werte  $> 3$  nm verteilten Partikeldurchmesser sind durch hydrolytische Verfahren schwer, i. Ggw. von PVP offensichtlich gar nicht zugänglich.
7. Höchste Dispersitäten ( $(1.9 \pm 0.4)$  nm) können erzielt werden durch
  - a) eine Optimierung des Hydrolyse-pH-Werts ( $\text{pH}_{\text{Hydr}} = 7$ )
  - b) eine Maximierung des PVP/Metall-Verhältnisses ( $N = 3$ ) und
  - c) die Wahl einer alkalimetallfreien Base (TMAOH).
8. Die hohe Dispersität und Stabilität der PVP-stabilisierten  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ -Kolloide kann auf zwei miteinander assoziierte Effekte zurückgeführt werden:
  - a) Die Bedeckung der Partikel mit einer PVP-Schicht, deren minimale Dicke von 14 nm durch Absenkung von  $\text{pH}_{\text{Hydr}}$  auf mehrere Hundert nm gesteigert werden kann ( $\sim 100$  nm bei  $\text{Pd}_{\text{Koll}}^*$ -Basis) sowie
  - b) ein über den gesamten Bereich von  $\text{pH}_{\text{Hydr}}$  negatives  $\zeta$ -Potential, das mit dem partiellen Einschluß von Chlorid in die Volumenphase der (Hydr-) Oxidpartikel in Einklang steht.
9. Die naheliegende Koordination von PVP an die  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ -Partikel über die Lactam-Gruppe konnte aufgrund adsorbierten Wassers nicht zweifelsfrei bestätigt werden.
10. Neben PVP sind die  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ -Kolloide auch durch anhaftendes TMAOH bzw. dessen Chlorid (TMACl) stabilisiert; die Reduzierbarkeit der  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ -Kolloide wird in wässriger Lösung durch die Anwesenheit dieser Stabilisatoren nicht negativ beeinflusst.

Gemäß der in den Voruntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse waren die kolloidalen Pd-Katalysatoren schnell, kostengünstig, einfach und reproduzierbar herzustellen. Es konnte erstmals die universelle Immobilisierbarkeit PVP-stabilsierter  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ -Kolloide demonstriert werden. Im Zuge der Untersuchung des **Immobilisierungsvorgangs der Kolloide** wurden die folgenden Schlußfolgerungen gezogen:

1. Der Mechanismus der Adsorption von PVP auf Kohle A ist sowohl von der Molmasse des Polymers als auch von der Temperatur abhängig.

## 6 Zusammenfassung

2. Die Immobilisierbarkeit von PVP und der mit PVP stabilisierten  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ -Kolloide auf Kohle A steigt
  - a) für kurze Polymerketten mit zunehmender Temperatur (leichtere Überwindung der Diffusionsbarriere),
  - b) für lange Polymerketten mit abnehmender Temperatur (Verhinderung des Bruchs von H-Brücken zwischen der Kohleoberfläche und (Lactam-Gruppen) der Polymerkette).
3. Das Adsorptionsverhalten der Palladiumhydroxidkolloide ist zudem vom angewandten PVP/Metall-Verhältnis abhängig:
  - a) Zu geringe Stabilisatormengen ( $N < 1.5$ ) führen zu einer Verringerung der Dispersität.
  - b) Zu hohe Mengen ( $N \geq 3$ ) behindern stark die quantitative Adsorption auf dem Träger.
4. Die für die Adsorption verantwortliche Wechselwirkung ist nicht primär elektrostatischer Natur; wie bei freiem PVP kann eine Anbindung über Wasserstoffbrückenbindungen vermutet werden.
5. In Bestätigung der Dicke der stabilisierenden PVP-Schicht (ein Dutzend bis mehrere Hundert Nanometer) auf den  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ -Partikeln ermöglicht das vorgestellte Präparationsverfahren eine schalenförmige Verteilung der oxidischen Palladiumpartikel auf dem Trägerkorn.
6. Nach dem Immobilisierungsschritt sind die oxidischen Palladiumpartikel gekennzeichnet durch
  - a) eine geringfügige, jedoch vom Trägermaterial unabhängige Vergrößerung des mittleren Partikeldurchmessers,
  - b) eine Dehydratisierung von  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  zu  $\text{PdO}$ ,
  - c) einen engen Kontakt mit Stickstoffspezies, während auf konventionellem Wege aus  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  gewonnene  $\text{PdO}$ -Partikel hauptsächlich von Chlorid umgeben sind,
  - d) eine stark verminderte Zugänglichkeit für Wasserstoff bei  $N \geq 3$ .
7. Der enge Kontakt mit Stickstoffspezies zieht jedoch nicht eine vollständigen Bedeckung der Partikel-Oberfläche nach sich.

## 6 Zusammenfassung

8. Eine Gasphasenbehandlung der  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren in reduzierender Atmosphäre vermag deren Oberfläche deutlich zu verändern und führt
  - a) bei Temperaturen  $< 150^\circ\text{C}$  zu von  $\text{PdO}$  /  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  bedeckten metallischen Pd-Partikeln, wobei im Verlauf der Reduktion die Dicke der den metallischen Pd-Kern umgebenden äußeren Oxidschicht kontinuierlich abnimmt;
  - b) bei Temperaturen  $> 150^\circ\text{C}$  infolge beginnender Zersetzung und Verdichtung des PVPs zu einer Abnahme der freien Pd-Oberfläche sowie zur Bildung von Amin- und Carboxylat-Pd-Spezies.

Im Zuge der **Aktivitätsermittlung anhand der Hydrierung von Zimtsäure** konnte festgestellt werden, dass (unter Voraussetzung gleichartiger exponierter Flächen) allgemein eine Aktivitätssteigerung mit zunehmender Metallbeladung der Katalysatoren, zunehmend vereinfachter Trägertextur, zunehmendem Träger-pH-Wert sowie abnehmendem mittleren Durchmesser der als fcc-Kuboktaeder  $\text{max-B}_5$  zu charakterisierenden  $\text{PdO}$ -Partikel zu beobachten war. Eine Optimierung der Zimtsäure-Hydrieraktivität kann demnach erreicht werden durch:

1. Optimierung der Kolloid-Herstellung:
  - a) Anwendung eines möglichst niedrigen Hydrolyse-pH-Werts; zur Vermeidung von Metallverlusten sollte  $\text{pH}_{\text{Hydr}} = 7$  gewählt werden.
  - b) Verwendung möglichst kurzkettiger PVP-Qualitäten, da diese (bei gegebener Temperatur) für eine bessere Immobilisierbarkeit der  $\text{PdO}$ -Partikel sorgen.
  - c) Vermeidung zu großer PVP-Überschüsse.  $N$  sollte kleiner als drei sein, um eine Bedeckung der Partikeloberfläche und eine mangelhafte Immobilisierung zu verhindern.
2. Optimierung der Kolloid-Immobilisierung: Verwendung von Kohleträgern geringer Oberflächen und Porenvolumina, wobei die Natur des Trägers (kohlebasierte Katalysatoren sind aktiver als oxidbasierte) einen bedeutenderen Einfluß spielt als die textuellen Eigenschaften.
3. Optionalen Einsatz einer thermischen Nachbehandlung (Formierung):
  - a) Verzicht auf jegliche thermische Nachbehandlung, wenn das PVP/Metall-Verhältnis kleiner als 3 ist.
  - b) Reduktive Nachbehandlung, wenn das PVP/Metall-Verhältnis größer oder gleich 3 ist (Freilegung der Partikeloberfläche).

## 6 Zusammenfassung

Wie bei der **Hydrierung von 2-Hexin** festgestellt werden konnte, vermögen die beschriebenen  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren zwar nicht, das Lindlar-System bereits zu substituieren, stellen jedoch gegenüber konventionellen kohlegeträgerten Pd-Katalysatoren eine bedeutende Verbesserung hinsichtlich einer Erhöhung der Aktivität und einer Unterdrückung der zur Nebenproduktbildung führenden Isomerisierung und Folgehydrierung des primär gebildeten cis-2-Hexens dar. Es muß an dieser Stelle betont werden, daß es nicht Ziel dieser Arbeit war, einen gleichwertigen Ersatz für Lindlar-Katalysatoren zu entwickeln, sondern durch sorgfältige Analyse des Präparationsvorgangs ein Verständnis der diesem Präparationsverfahren zugrundeliegenden Mechanismen zu erzielen, das für eine spätere Katalysatoroptimierung unabdingbar ist. Es konnte gezeigt werden, daß die Vorteile der entwickelten Kolloid-Katalysatoren hinsichtlich Aktivität und Selektivität aus der Verbindung von kolloidaler Präparationsweise und der Verwendung des polymeren Kolloidstabilisators PVP herrühren.

Im Zuge der Optimierung der Präparationsparameter wurden die folgenden Punkte als wirksame Faktoren für die Erzielung hoher cis-2-Hexen-Ausbeuten identifiziert:

1. Das zur Stabilisierung der Kolloide verwendete Poly-(vinylpyrrolidon) (PVP) erhöht einerseits die Aktivität der Hydrierung von 2-Hexin und bewirkt zudem eine deutliche Unterdrückung der Folgehydrierung von cis-2-Hexen zu Hexan.
2. PVP entfaltet diese Wirkung nicht bei nachträglichem Aufbringen auf konventionelle Pd-Katalysatoren, sondern muß im Rahmen eines kolloidalen Präparationsverfahrens angewandt werden.
3. Maximale Ausbeuten an cis-2-Hexen werden bei  $N = 0.75$  erzielt.
4. Die durch Immobilisierung der Kolloide auf Calciumcarbonat erhältlichen Katalysatoren gestatten höhere Ausbeuten an cis-2-Hexen als jene, die auf Basis von Kohleträgern hergestellt werden.
5. Maximale Ausbeuten an cis-2-Hexen werden an solchen Katalysatoren erhalten, deren Pd-Partikel eine hohe Dichte hochkoordinierter Oberflächenatome aufweisen.
6. Diese Eigenschaft (und damit die Ausbeute an cis-2-Hexen) kann maximiert werden, indem die Kolloidherstellung bei  $\text{pH}_{\text{Hydr}} \geq 9$  durchgeführt und die Kolloide anschließend zumindest 2.5 h gealtert werden.

Die Fülle der gewonnenen Erkenntnisse zeigt, daß durch die dargestellten Untersuchungen ein tiefgreifendes Verständnis der Herstellung kolloidaler, PVP-stabilsierter oxidischer Palladiumkatalysatoren gewonnen werden konnte. Die dargestellten Arbeiten liefern damit eine wertvolle Voraussetzung, auf Basis der kolloidalen Präparationsroute zu bleifreien, kosten-

## 6 Zusammenfassung

günstigen, einfach und reproduzierbar herstellbaren Alternativen zum Lindlar-Katalysator zu gelangen.

Ausgehend von den in dieser Dissertation identifizierten Syntheseparameter-Reaktivitätsbeziehungen wurden nach Fertigstellung dieser Arbeit weitere Katalysatoren hergestellt, deren Leistungsfähigkeit in der Alkinhydrierung abermals signifikant verbessert werden konnte. Es konnte festgestellt werden, daß diese optimierten Katalysatoren Aktivitäten und cis-2-Hexen-Ausbeuten gestatteten, die jene von vergleichbaren kommerziellen Alkinhydrierungskatalysatoren erreichten oder zum Teil noch übertrafen.

## 7 Anhang

### 7.1 Polyedergeometrien

1969 sind von van Hardeveld und Hartog [316] numerische Zusammenhänge für die Anteile verschiedener Oberflächenplätze auf Modell-Polyedern entwickelt worden. Von den 9 für kubisch-flächenzentrierte (*face centered cubic*, fcc) Gitter publizierten Polyedern zeigt Abb. 7.1 solche, die sich für die Approximation (gemäß TEM) "sphärischer" Nanopartikel eignen und durch eine geringe Oberflächenenergie ausgezeichnet sind. Die Nomenklatur der Oberflächenplätze  $C_j^{p,q,\dots}$  kann wie folgt abgeleitet werden: Das Subskript  $j$  bezeichnet die Anzahl nächster Nachbarn des betrachteten Oberflächenatoms, die sich um  $z-j$  von der maximalen Anzahl ( $z = 12$  für das fcc-Gitter) unterscheidet (Abb. 7.1 Mitte). Als Superskript werden in aufsteigender Reihenfolge die Nummern aller fehlenden Nachbaratome aufgelistet; hierbei werden alle Nummern weggelassen, die identisch mit ihrer Rangfolge in dieser Reihenfolge sind. So repräsentiert beispielsweise die Bezeichnung  $C_4^{9,10}$  ein Oberflächenatom mit 4 nächsten Nachbarn, wobei die Nachbaratome 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9 und 10 aus der kuboktaedrischen Koordinationssphäre entfernt wurden. Die vom (gekappten) Oktaeder ableitbaren max-B<sub>5</sub>-Polyeder können aus ihren Grundkörpern erhalten werden, indem entlang der Kanten solange Atome entfernt werden, bis die maximale Anzahl an freien Plätzen mit jeweils 5 potentiellen Nachbarn entstehen; dabei wird die  $n$ -te Atomlage zu einem Satz von Adatomen auf der  $(n-1)$ -ten Schicht. Die aus den von van Hardeveld und Hartog angegebenen Formeln berechneten Anteile der Oberflächenplätze sind in Abb. 7.2 grafisch dargestellt.

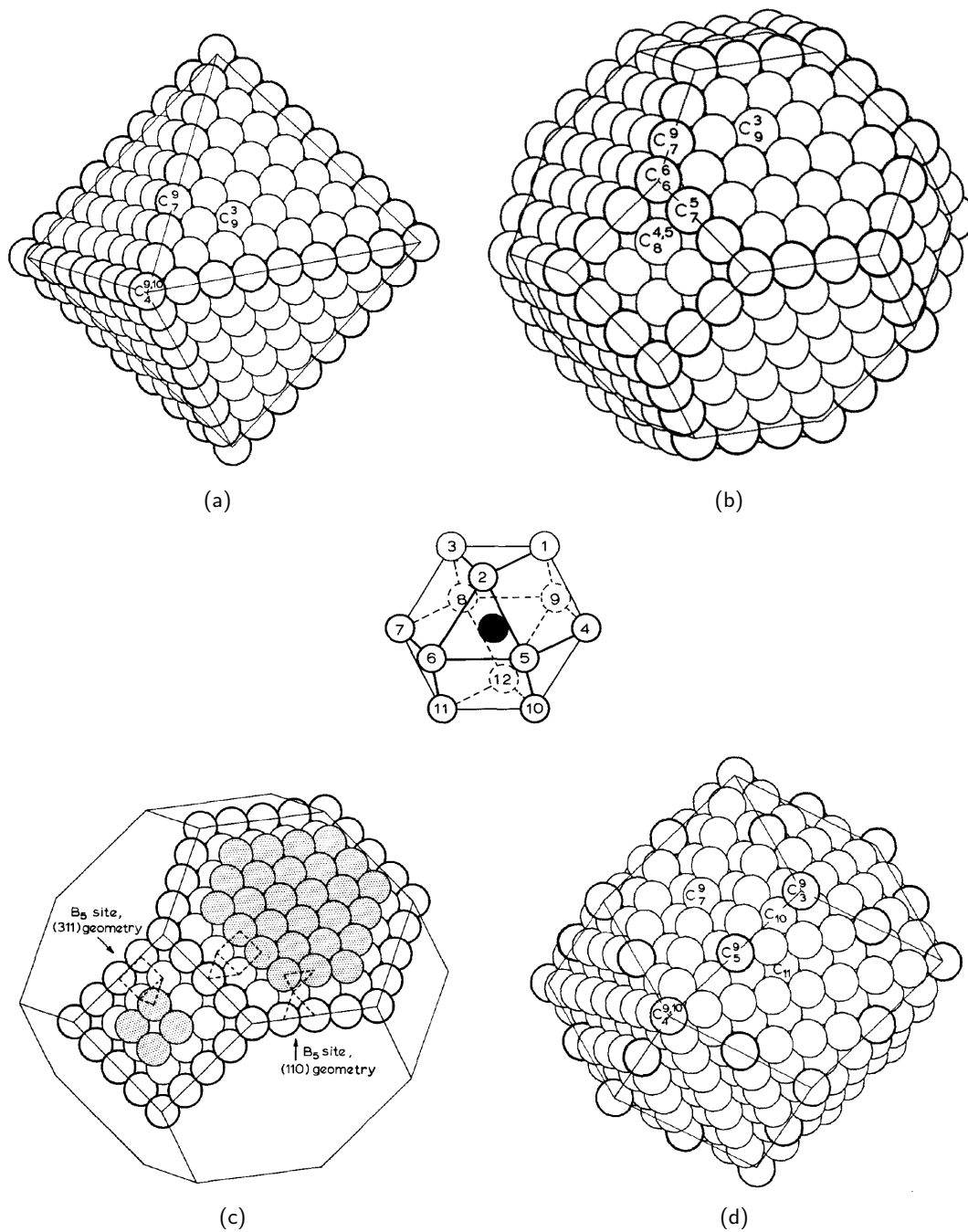


Abbildung 7.1: Polyeder kubisch-flächenzentrierter Metalle mit Bezeichnungen der Typen von Oberflächenatomen nach van Harveld und Hartog [316]. (a): Oktaeder; (b): gekappter Oktaeder (Kuboktaeder); (c): Kuboktaeder max-B<sub>5</sub>; (d): Rhombododekaeder. Bildmitte: Nummerierungsschema zur Bestimmung der freien Koordinationsstellen im fcc-Kuboktaeder.

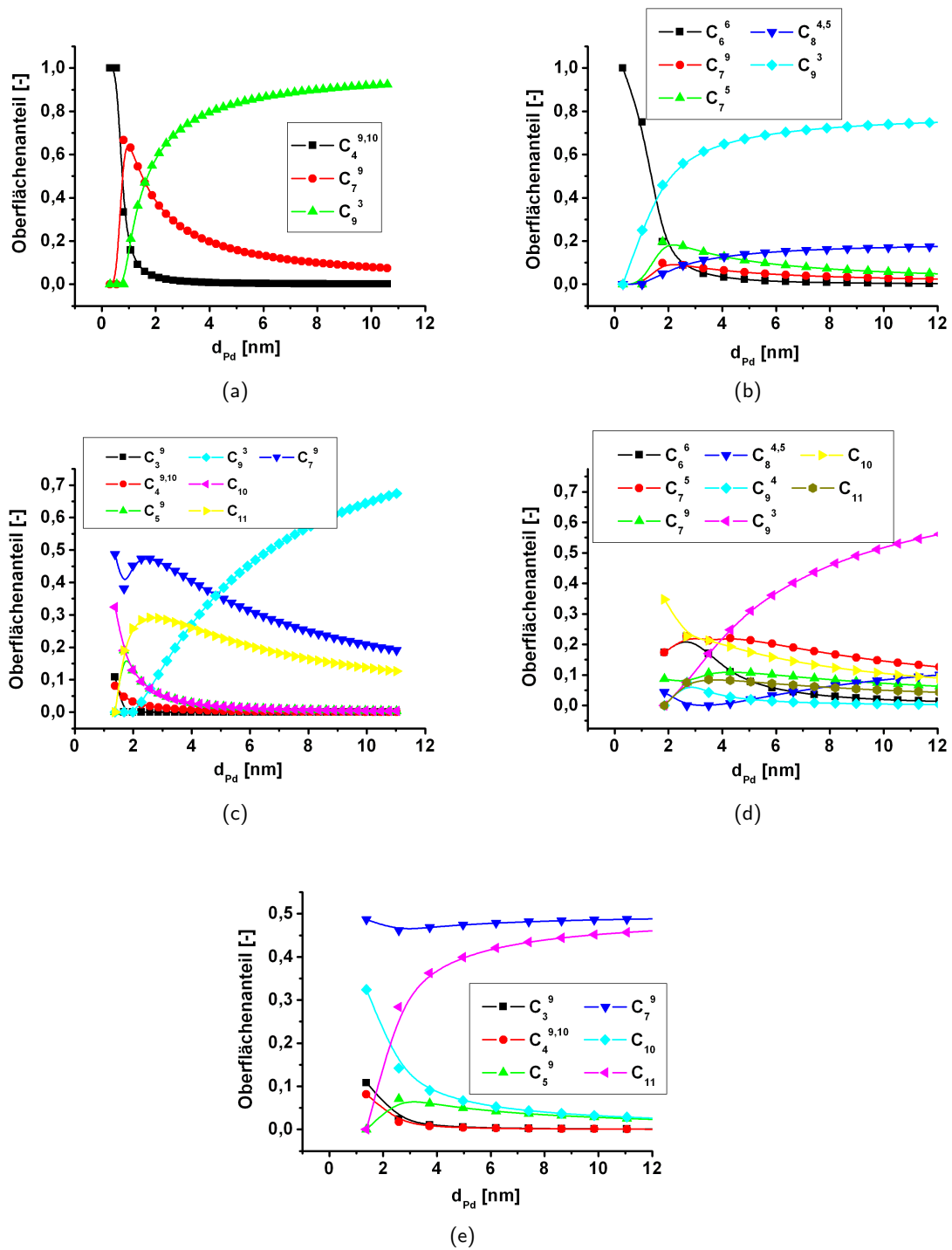


Abbildung 7.2: Graphische Darstellung der Anteile von Oberflächenplätzen verschiedener Pd-Polyeder in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser: (a) Oktader, (b) Kuboktaeder, (c) Oktaeder max-B<sub>5</sub>, (d) Kuboktaeder max-B<sub>5</sub>, (e) Rhombododekaeder. Für jedes Datenpaar ist der Durchmesser der entsprechenden Platin-Polyeder aufgrund des größeren Atomradius nur um ca. 1 % gegenüber den Palladiumpartikeln erhöht und daher nicht gesondert dargestellt.



## 7.2 Ergänzungen zu Pd<sub>Koll</sub>-Katalysatoren

### 7.2.1 Adsorptionsuntersuchungen im System PVP - Kohle A

Die im Zuge der Adsorptionsuntersuchungen im System PVP - Kohle A gemäß Abschnitt 4.3.3 auf Seite 75 ermittelten PVP-Konzentrationen der Filtrate sind in den Tab. 7.1 bis 7.3 zusammengestellt. Die Bestimmung von PVP-Konzentrationen in wässriger Lösung erfolgte flüssigkeitschromatographisch an einer Reversed-Phase Säule (Octadecyl-verethertes Kieselgel als stationäre Phase) gemäß der in Tab. 7.4 beschriebenen Methode „FK-PVP.M“. Die Kalibrierung erfolgte im Bereich von 0 bis 3 mg/mL PVP über ein Polynom dritten Grades mit einem Korrelationskoeffizienten von 1.0 (Abb. 7.3).

Tabelle 7.1: Endkonzentrationen  $c_E$  von PVP ( $M_{PVP} = 10 \text{ kg/mol}$ ) nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts über Kohle A.

$c_E (0 \text{ } ^\circ\text{C})$						$c_E (30 \text{ } ^\circ\text{C})$					
$c_0 \text{ [mg/mL]} \rightarrow$	5	10	15	20	25	$c_0 \text{ [mg/mL]} \rightarrow$	5	10	15	20	25
$t \text{ [min]} \downarrow$						$t \text{ [min]} \downarrow$					
0	4,33	8,48	13,24	17,63	21,73	0	4,77	9,16	14,25	17,83	22,96
5	1,13	3,78	6,95	10,51	14,94	5	0,64	2,84	5,88	10,19	13,85
20	0,80	3,20	6,10	10,18	13,91	20	0,40	2,20	5,14	9,16	13,49
60	0,60	2,71	5,75	9,56	13,20	60	0,37	1,66	4,54	8,62	12,88
100	0,52	2,40	5,77	9,12	13,34	100	0,34	1,55	4,29	8,46	12,64

$c_E (50 \text{ } ^\circ\text{C})$						$c_E (80 \text{ } ^\circ\text{C})$					
$c_0 \text{ [mg/mL]} \rightarrow$	5	10	15	20	25	$c_0 \text{ [mg/mL]} \rightarrow$	5	10	15	20	25
$t \text{ [min]} \downarrow$						$t \text{ [min]} \downarrow$					
0	3,99	8,32	13,00	17,70	21,79	0	4,32	8,66	13,27	17,94	22,30
5	0,38	1,67	4,68	8,50	12,49	5	0,41	0,92	4,15	7,71	11,77
20	0,36	1,10	4,00	7,73	11,82	20	0,38	0,46	3,34	6,91	11,17
60	0,36	0,72	3,48	7,30	11,45	60	0,36	0,38	2,76	6,37	10,82
100	0,35	0,53	3,24	6,95	11,21	100	0,36	0,39	2,52	6,13	10,51

## 7 Anhang

Tabelle 7.2: Endkonzentrationen  $c_E$  von PVP ( $M_{PVP} = 29 \text{ kg/mol}$ ) nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts über Kohle A.

$c_E (0^\circ \text{C})$						$c_E (30^\circ \text{C})$					
$c_0 [\text{mg/mL}] \rightarrow$	5	10	15	20	25	$c_0 [\text{mg/mL}] \rightarrow$	5	10	15	20	25
t [min] ↓						t [min] ↓					
0	3,11	7,09	10,34	13,73	16,64	0	2,32	6,47	10,68	14,18	17,01
5	3,51	6,87	10,14	13,23	16,13	5	2,92	6,37	9,95	13,51	16,21
20	3,37	6,66	10,05	13,10	15,75	20	2,95	6,34	10,02	13,16	16,00
60	3,34	6,37	9,82	13,24	16,01	60	2,91	6,22	10,04	13,36	15,83
100	3,33	6,38	9,84	13,18	15,70	100	2,92	6,01	9,66	13,38	15,75

$c_E (50^\circ \text{C})$						$c_E (80^\circ \text{C})$					
$c_0 [\text{mg/mL}] \rightarrow$	5	10	15	20	25	$c_0 [\text{mg/mL}] \rightarrow$	5	10	15	20	25
t [min] ↓						t [min] ↓					
0	4,38	8,13	11,52	14,93	17,41	0	3,92	7,66	11,31	14,25	17,48
5	3,34	6,86	10,54	13,64	16,87	5	2,97	6,34	9,76	12,66	15,82
20	3,24	6,59	10,51	13,63	16,17	20	2,96	6,34	9,80	12,80	15,60
60	3,18	6,48	10,40	13,25	16,63	60	2,90	6,37	9,97	13,13	15,83
100	3,36	6,44	10,20	13,23	16,43	100	2,89	6,00	9,76	12,83	15,98

Tabelle 7.3: Endkonzentrationen  $c_E$  von PVP ( $M_{PVP} = 1300 \text{ kg/mol}$ ) nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts über Kohle A.

$c_E (0^\circ \text{C})$						$c_E (30^\circ \text{C})$					
$c_0 [\text{mg/mL}] \rightarrow$	5	10	15	20	25	$c_0 [\text{mg/mL}] \rightarrow$	5	10	15	20	25
t [min] ↓						t [min] ↓					
0	0,48	0,90	1,40	1,89	2,38	0	0,47	0,92	1,39	1,87	2,40
5	0,24	0,59	1,00	1,43	1,84	5	0,18	0,50	0,87	1,28	1,66
20	0,21	0,54	0,94	1,35	1,79	20	0,15	0,45	0,82	1,22	1,63
60	0,18	0,49	0,87	1,26	1,67	60	0,13	0,42	0,77	1,17	1,60
100	0,17	0,48	0,86	1,24	1,66	100	0,13	0,40	0,76	1,16	1,56

$c_E (50^\circ \text{C})$						$c_E (80^\circ \text{C})$					
$c_0 [\text{mg/mL}] \rightarrow$	5	10	15	20	25	$c_0 [\text{mg/mL}] \rightarrow$	5	10	15	20	25
t [min] ↓						t [min] ↓					
0	0,50	0,99	1,50	1,99	2,50	0	0,52	1,01	1,49	1,99	2,51
5	0,15	0,45	0,82	1,24	1,66	5	0,11	0,37	0,73	1,14	1,58
20	0,11	0,38	0,74	1,15	1,58	20	0,08	0,29	0,63	1,03	1,47
60	0,10	0,34	0,70	1,08	1,50	60	0,07	0,24	0,57	0,96	1,40
100	0,09	0,33	0,68	1,07	1,48	100	0,06	0,22	0,53	0,92	1,37

Tabelle 7.4: Methodenparameter zur PVP-Konzentrationsbestimmung mittels HPLC

Parameter	Wert
Injektionsvolumen	40 $\mu$ L
Säule	SymmetryShield RP 18, 5 $\mu$ m $\times$ 3.0 mm $\times$ 150 $\mu$ m (Fa. Waters, Best.-Nr. 186000692)
Laufmittel	Wasser/Acetonitril 1:1 (v/v), isokratisch
Fluss	1 mL/min
Temperatur	25 $^{\circ}$ C
Detektor	DAD bei 210 nm
Laufzeit	5 min

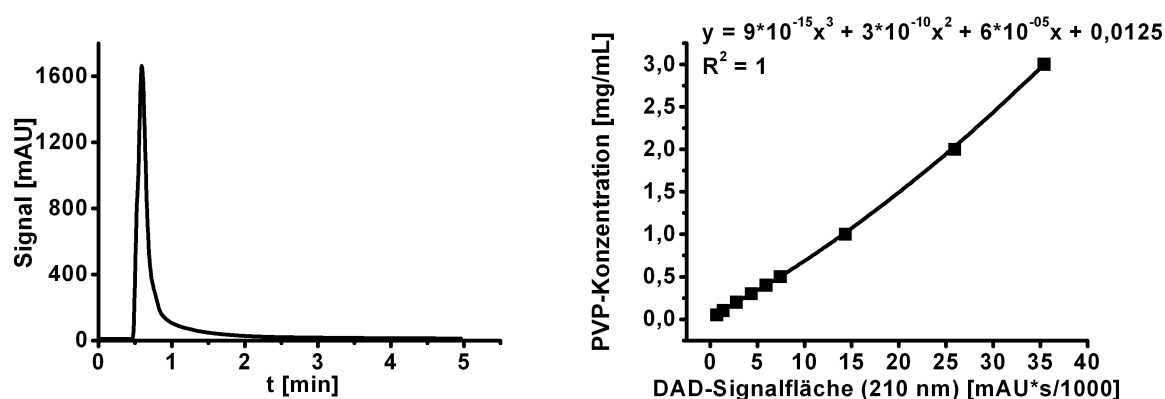


Abbildung 7.3: Musterchromatogramm (links) und Kalibrierkurve (rechts) für die PVP-Konzentrationsbestimmung mittels HPLC

### 7.2.2 Gauß-Lorentz-Kurvenzerlegung von XPS-Meßdaten des Katalysators $\text{Pd}_{Koll}$ -Basis

Die Gauß-Lorentz-Kurvenzerlegung von XPS-Meßdaten des Katalysators  $\text{Pd}_{Koll}$ -Basis zeigt Abb. 7.4.

### 7.2.3 Ergänzende IR-Spektren

Die IR-Spektren reinen PVPs unterschiedlicher Kettenlänge sind in Abb. 7.5 (a) gezeigt; Abb. 7.5 (b) zeigt IR-Spektren der mit diesen PVP-Qualitäten hergestellten  $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide. In Tab. 7.5 sind die in den PVP-Spektren auftretenden Signale ihren Schwingungsmoden zugeordnet.

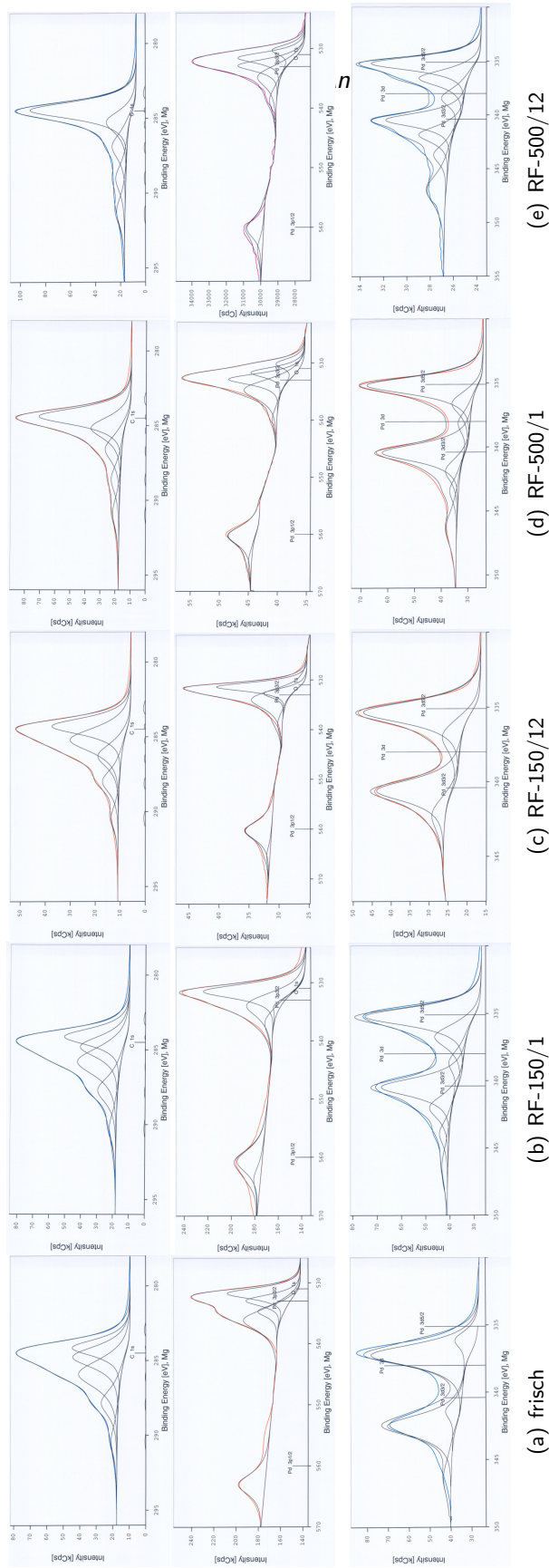
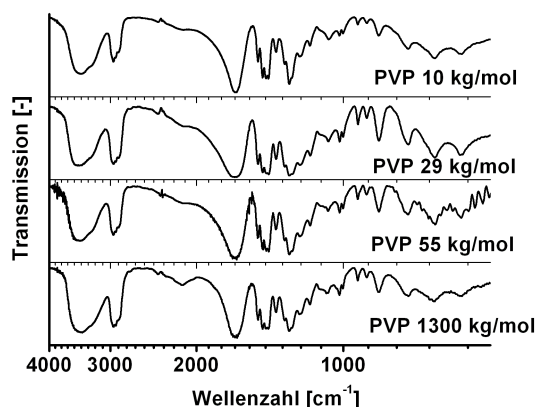
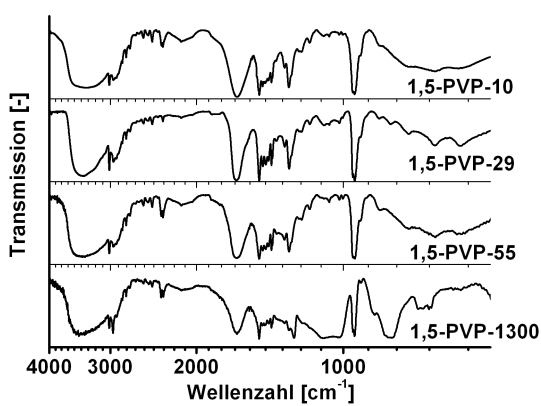


Abbildung 7.4: Gauß-Lorentz-Kurvenzerlegung von XPS-Meßdaten des Katalysators Pd<sub>K<sub>oll</sub></sub>-Basis. Obere Reihe: C 1s-Signale, mittlere Reihe: O 1s-Signale, untere Reihe: Pd 3d<sub>5/2</sub>-Signale. Spalte (a): frischer Katalysator, Spalte (b): Ergebnisse nach 1 h reduzierender Gasphasen-Behandlung in H<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub> (5:95) bei 150°C, Spalte (c): wie (b), jedoch 12 h, (d): wie b, jedoch 500°C, (e): wie (d), jedoch 12 h.



(a)



(b)

Abbildung 7.5: IR-Spektren reinen PVPs unterschiedlicher Molmasse (a) bzw. daraus hergestellter PdO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Kolloide (b, PVP/Metall-Verhältnis = 1.5). Alle Spektren wurden aus KBr-Preßlingen aufgenommen.

## 7 Anhang

Tabelle 7.5: Auflistung der im IR-Spektrum von PVP ( $M_{PVP} = 10 - 1300 \text{ kg/mol}$ ) auftretenden Signale einschließlich Zuordnung der Banden (gemäß Lit [423])

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	Bande	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	Bande	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	Bande
3454	$\nu (\text{OH}) \text{ ads. H}_2\text{O}$	1374	$\delta_{as}(\text{CH}_2)$	934	C-C Ringatmung
2958	$\nu_{as} (\text{CH}_2)$ Pyrrolidon-Ring	1320	$\gamma_s(\text{CH}_2), \nu (\text{CN})$	895	?
2923	$\nu_s (\text{CH}_2)$ Kette	1291	?	846	$\nu (\text{C-C})$ Pyrrolidon-Ring
2885	$\nu (\text{CH}_2)$ Kette	1275	$\gamma_s(\text{CH}_2), \nu (\text{CN})$	738	$\nu (\text{C-C})$ Kette
1662	$\nu (\text{C=O})$	1227	$\tau (\text{CH}_2)$	649	$\delta_{as}(\text{N-C=O})$
1495	$\nu (\text{CN})$ Lactam-Ring	1172	$\tau (\text{CH}_2)$	576	$\delta_s(\text{N-C=O})$
1463	$\delta(\text{CH}_2)$	1071	?	474	?
1440	$\gamma_{as} (\text{CH}_2)$	1018	$\nu (\text{C-C}), \delta_s(\text{CH}_2)$		
1424	?	1000	?		

### 7.2.4 Ergänzende UV-VIS-Spektren

Abb. 7.6 zeigt das UV-VIS-Spektrum einer wässrigen Lösung von Poly-(vinylpyrrolidon) (PVP) der Molmasse  $M_{PVP} = 10 \text{ kg/mol}$  ( $5.223 \text{ g/L} = 47 \text{ mmol/L}$ ). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte wie in Abschnitt 4.3.6 auf Seite 77 beschrieben.

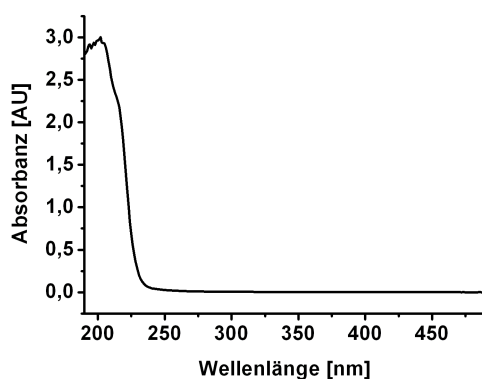


Abbildung 7.6: UV-VIS-Spektrum einer wässrigen PVP-Lösung ( $M_{PVP} = 10 \text{ kg/mol}$ ,  $c = 47 \text{ mmol/L}$ )

## 7.2.5 Übersicht über Charakterisierungsdaten der Pd-Katalysatoren

Tabelle 7.6: Charakterisierungsdaten der  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -, der  $\text{Pd}_{\text{Ref}}$ - sowie des Lindlar-Katalysators. Die Messungen erfolgten wie in Abschnitt 4.3 beschrieben.  $d_{\text{TEM}}$ : mittlerer Partikeldurchmesser;  $w_{\text{Pd}}$ : Massengehalt Palladium;  $S_{\text{BET}}$ : BET-Oberfläche;  $V_P$ : Porenvolumen;  $d_P$ : Porendurchmesser; n.b.: nicht bestimmt.

Eintrag	Katalysator	$d_{\text{TEM}, \text{Kat}}$	$w_{\text{Pd}}$ [Ma. %]	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_P$ [mL/g]	$d_P$ [nm]
1	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -0PVP	$3.4 \pm 1.3$	n.b.	912	0,54	1,36
2	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -0PVP OF150/3	$3.5 \pm 1.9$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
3	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -0PVP RF150/3	$5.6 \pm 3.6$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -0.75PVP	$2.4 \pm 0.6$	n.b.	845	0,52	1,4
5	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -3PVP	$2.3 \pm 0.4$	n.b.	684	0,43	3,71
6	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -PVP1300	$2.3 \pm 0.3$	1.3	918	0,55	1,35
7	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -PVP55	$2.3 \pm 0.3$	1.9	838	0,48	1,35
8	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -PVP29	$2.3 \pm 0.8$	2.9	793	0,48	1,35
9	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -pH8	$2.5 \pm 0.7$	4.2	887	0,52	1,4
10	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis	$2.4 \pm 0.5$	4.2	763	0,46	3,7
11	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -pH6	$2.4 \pm 0.5$	3.6	756	0,46	3,7
12	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -LiOH	$2.3 \pm 0.6$	4.2	800	0,52	3,7
13	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -NaOH	$2.4 \pm 0.4$	4.3	770	0,46	3,7
14	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Immo70	$2.9 \pm 0.6$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
15	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Immo50	$2.7 \pm 0.5$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
16	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Immo30	$2.6 \pm 0.6$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
17	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Kohle B	$2.5 \pm 0.6$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
18	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Kohle D	$2.6 \pm 0.7$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
19	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Kohle E	$2.9 \pm 0.5$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
20	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2.4 \pm 0.5$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
21	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -HSA-SiO <sub>2</sub>	$2.5 \pm 0.5$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
22	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -TiO <sub>2</sub>	$2.3 \pm 0.4$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
23	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -CaCO <sub>3</sub>	$2.3 \pm 0.5$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
24	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis OF150/1	$2.8 \pm 0.6$	n.b.	750	0,46	3,7
25	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis OF150/3	$2.4 \pm 0.8$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
26	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis OF500/3	$11.9 \pm 15.6$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
27	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis OF150/12	$2.6 \pm 0.4$	n.b.	750	0,45	3,7
28	$\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis RF150/12	$2.6 \pm 0.4$	n.b.	760	0,46	1,4
29	$\text{Pd}_{\text{Ref}, \text{Ox}}$	$5.3 \pm 2.3$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
30	$\text{Pd}_{\text{Ref}, \text{Red}}$	$4.5 \pm 1.5$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
31	$\text{Pd}_{\text{Lindlar}}$	$3.4 \pm 1.7$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

## 7.2.6 Hydrierung von 2-Hexin

### 7.2.6.1 GC-Analytik

Die gaschromatographische Trennung konstitutionell ähnlicher Kohlenwasserstoffe erfordert eine sorgfältige Einhaltung der Methodenparameter; insbesondere die Trennung der cis-3-Isomere ist in der Literatur als problematisch bekannt [345]. Als Kapillarsäule der Wahl gilt eine mit KCl vergiftete Aluminiumoxid-Säule mit freiem Querschnitt (*Porous Layer Open Texture*, PLOT). Für eine Optimierung der Trennleistung (mit Ziel der Basislinientrennung aller Peaks bei möglichst kurzen Methodenlaufzeiten) wurden die lineare Strömungsgeschwindigkeit  $v_{lin}$ , das Splitverhältnis SV, das Injektionsvolumen  $V_{In}$ , die Start- und Endtemperatur  $T_{start/end}$  bzw. die Haltezeit  $t_{Start/End}$  des Ofens sowie die Temperaturrampe wie in Tabelle 8.8 angegeben variiert. Wie die Chromatogramme einer Testmischung in Abb. 7.7 zeigen, wurde mit der Methode PLOT-75 die beste Trennleistung erzielt. Die Testmischung bestand aus einer Mischung der in Tab. 7.7 aufgeführten Substanzen in n-Octan (Konzentration: jeweils 5 mg/mL; Reinheit jeweils > 95 %).

Tabelle 7.7: Referenzsubstanzen zur Kalibrierung der Methode PLOT-75 (gaschromatographische Trennung von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin)

Substanz	Registry-Nr.	Bezugsquelle	Best.-Nr.
Hexan	110-54-3	Fluka	52750
trans-3-Hexen	13269-52-8	Aldrich	447153
trans-2-Hexen	4050-45-7	Fluka	52960
cis-3-Hexen	7642-09-3	Aldrich	52985
1-Hexen	592-41-6	Fluka	52930
cis-2-Hexen	7688-21-3	Fluka	52955
Heptan	142-82-5	Fluka	51730
2-Hexin	764-35-2	Aldrich	293911

Tabelle 8.8: Methodenparameter zur Trennleistungsoptimierung für Edukte / Produkte der Hexin-Hydrierung

Methode	$v_{lin}$ [cm/s]	SV	$V_{In}$ [ $\mu$ L]	$T_{Start}$ [°C]	$t_{Start}$ [min]	Rampe [K/min]	$T_{End}$ [°C]	$t_{End}$ [min]	Methode	$v_{lin}$ [cm/s]	SV	$V_{In}$ [ $\mu$ L]	$T_{Start}$ [°C]	$t_{Start}$ [min]	Rampe [K/min]	$T_{End}$ [°C]	$t_{End}$ [min]
PLOT-0	6	1:10	0.2	120	5	2	190	15	PLOT-40	30	1:10	0.5	120	5	2	190	15
PLOT-1	6	1:10	0.2	120	5	1	190	15	PLOT-41	30	1:10	0.5	120	5	1	190	15
PLOT-2	6	1:10	0.2	120	0	2	190	15	PLOT-42	30	1:10	0.5	120	0	2	190	15

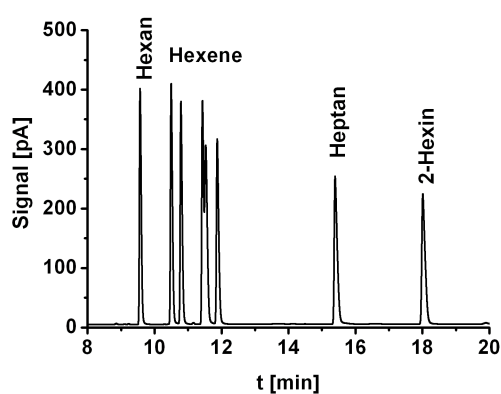


## 7 Anhang

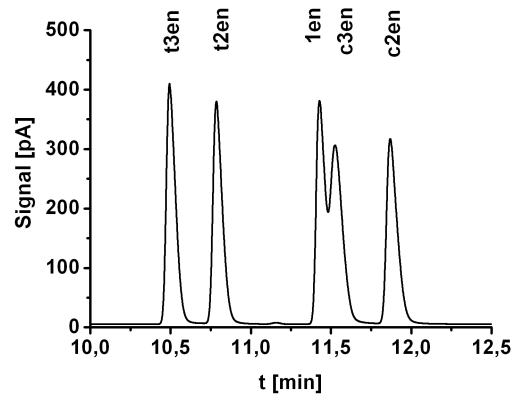
Methode	$v_{lin}$ [cm/s]	SV	$V_{In}$ [ $\mu L$ ]	$T_{Start}$ [°C]	$t_{Start}$ [min]	Rampe [K/min]	$T_{End}$ [°C]	$t_{End}$ [min]	Methode	$v_{lin}$ [cm/s]	SV	$V_{In}$ [ $\mu L$ ]	$T_{Start}$ [°C]	$t_{Start}$ [min]	Rampe [K/min]	$T_{End}$ [°C]	$t_{End}$ [min]
PLOT-3	6	1:10	0.2	120	0	1	190	15	PLOT-43	30	1:10	0.5	120	0	1	190	15
PLOT-4	6	1:10	0.2	180	5	2	190	15	PLOT-44	30	1:10	0.5	180	5	2	190	15
PLOT-5	6	1:10	0.2	180	5	1	190	15	PLOT-45	30	1:10	0.5	180	5	1	190	15
PLOT-6	6	1:10	0.2	180	0	2	190	15	PLOT-46	30	1:10	0.5	180	0	2	190	15
PLOT-7	6	1:10	0.2	180	0	1	190	15	PLOT-47	30	1:10	0.5	180	0	1	190	15
PLOT-8	6	1:10	0.5	120	5	2	190	15	PLOT-48	30	1:50	0.2	120	5	2	190	15
PLOT-9	6	1:10	0.5	120	5	1	190	15	PLOT-49	30	1:50	0.2	120	5	1	190	15
PLOT-10	6	1:10	0.5	120	0	2	190	15	PLOT-50	30	1:50	0.2	120	0	2	190	15
PLOT-11	6	1:10	0.5	120	0	1	190	15	PLOT-51	30	1:50	0.2	120	0	1	190	15
PLOT-12	6	1:10	0.5	180	5	2	190	15	PLOT-52	30	1:50	0.2	180	5	2	190	15
PLOT-13	6	1:10	0.5	180	5	1	190	15	PLOT-53	30	1:50	0.2	180	5	1	190	15
PLOT-14	6	1:10	0.5	180	0	2	190	15	PLOT-54	30	1:50	0.2	180	0	2	190	15
PLOT-15	6	1:10	0.5	180	0	1	190	15	PLOT-55	30	1:50	0.2	180	0	1	190	15
PLOT-16	6	1:50	0.2	120	5	2	190	15	PLOT-56	30	1:50	0.5	120	5	2	190	15
PLOT-17	6	1:50	0.2	120	5	1	190	15	PLOT-57	30	1:50	0.5	120	5	1	190	15
PLOT-18	6	1:50	0.2	120	0	2	190	15	PLOT-58	30	1:50	0.5	120	0	2	190	15
PLOT-19	6	1:50	0.2	120	0	1	190	15	PLOT-59	30	1:50	0.5	120	0	1	190	15
PLOT-20	6	1:50	0.2	180	5	2	190	15	PLOT-60	30	1:50	0.5	180	5	2	190	15
PLOT-21	6	1:50	0.2	180	5	1	190	15	PLOT-61	30	1:50	0.5	180	5	1	190	15
PLOT-22	6	1:50	0.2	180	0	2	190	15	PLOT-62	30	1:50	0.5	180	0	2	190	15
PLOT-23	6	1:50	0.2	180	0	1	190	15	PLOT-63	30	1:50	0.5	180	0	1	190	15
PLOT-24	6	1:50	0.5	120	5	2	190	15	PLOT-64	30	1:50	1	120	0	2	190	15
PLOT-25	6	1:50	0.5	120	5	1	190	15	PLOT-65	20	1:50	1	120	0	2	190	15
PLOT-26	6	1:50	0.5	120	0	2	190	15	PLOT-66	45	1:50	1	120	0	2	190	15
PLOT-27	6	1:50	0.5	120	0	1	190	15	PLOT-67	30	1:50	1	150	0	2	190	15
PLOT-28	6	1:50	0.5	180	5	2	190	15	PLOT-68	30	1:50	1	120	0	5	190	15
PLOT-29	6	1:50	0.5	180	5	1	190	15	PLOT-69	30	1:50	1	120	0	10	190	15
PLOT-30	6	1:50	0.5	180	0	2	190	15	PLOT-70	30	1:50	1	120	60	0	0	0
PLOT-31	6	1:50	0.5	180	0	1	190	15	PLOT-71	30	1:50	1	140	60	0	0	0
PLOT-32	30	1:10	0.2	120	5	2	190	15	PLOT-72	20	1:50	1	150	0	2	190	30
PLOT-33	30	1:10	0.2	120	5	1	190	15	PLOT-73	30	1:100	1	150	0	2	190	15
PLOT-34	30	1:10	0.2	120	0	2	190	15	PLOT-74	20	1:100	1	150	0	2	190	30

## 7 Anhang

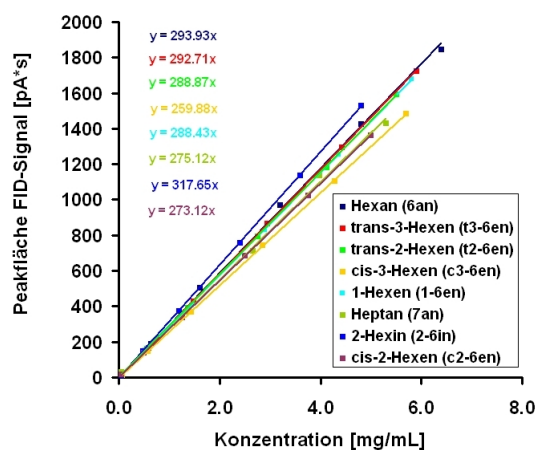
Methode	$v_{lin}$ [cm/s]	SV	$V_{In}$ [ $\mu$ L]	$T_{Start}$ [°C]	$t_{Start}$ [min]	Rampe [K/min]	$T_{End}$ [°C]	$t_{End}$ [min]	Methode	$v_{lin}$ [cm/s]	SV	$V_{In}$ [ $\mu$ L]	$T_{Start}$ [°C]	$t_{Start}$ [min]	Rampe [K/min]	$T_{End}$ [°C]	$t_{End}$ [min]
PLOT-35	30	1:10	0.2	120	0	1	190	15	PLOT-75	25	1:50	1	150	0	2	190	15
PLOT-36	30	1:10	0.2	180	5	2	190	15	PLOT-76	35	1:50	1	150	0	2	190	15
PLOT-37	30	1:10	0.2	180	5	1	190	15	PLOT-77	30	1:50	1	160	0	2	190	15
PLOT-38	30	1:10	0.2	180	0	2	190	15	PLOT-78	30	1:50	1	160	0	2	190	40
PLOT-39	30	1:10	0.2	180	0	1	190	15									



(a)



(b)



(c)

Abbildung 7.7: Übersicht (a) und Detail (b) einer typischen gaschromatographischen Trennung von Edukt, Löse-  
mittel und Produkten der 2-Hexin-Hydrierung sowie zugehörige Kalibriergeraden (c).

### 7.2.6.2 Ergebnisse der Hydrierungen: Untersuchung des Reaktionsverlaufs

Die nachfolgenden Tabellen geben den zeitlichen Konzentrationsverlauf (Molenbrüche) von Edukten und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor wieder. Alle Versuche wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt:  $m_{Kat} = 200$  mg,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 1.1$  bar,  $V = 100$  mL,  $c_{2in} = 0.876$  mol/L in n-Heptan, Substrat/Metall-Verhältnis = 1000.

Tabelle 7.9: Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an  $\text{Pd}_{KolI}$ -PVP1300.

t [min]	x (2in) [%]	x (6an) [%]	x (t3en) [%]	x (t2en) [%]	x (c2en) [%]
0	100	0	0	0	0
5	99.4	0	0	0	0
10	98.7	0	0	0	1.2
30	78.7	0.7	0	0.6	19.9
45	55.3	1.5	0	1.3	41.2
60	32.9	2.3	0.8	2.1	61.1
90	0	14.3	8.0	36.0	38.7
120	0	32.4	13.6	41.3	10.2
180	0	45.9	11.9	32.6	7.5

Tabelle 7.10: Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an  $\text{Pd}_{KolI}$ -PVP55.

t [min]	x (2in) [%]	x (6an) [%]	x (t3en) [%]	x (t2en) [%]	x (c2en) [%]
0	100	0	0	0	0
5	98.9	0.1	0	0	1.0
10	94.6	0.4	0	0	5.0
15	85.8	0.6	0	0.5	13.0
20	73.7	0.9	0	0.9	24.5
25	61.4	1.3	0	1.1	36.2
35	35.3	2.2	0	2.2	59.6
50	0	11.7	6.6	32.5	46.3
70	0	55.5	9.5	27.2	6.6
105	0	76.8	4.9	14.0	3.6

## 7 Anhang

Tabelle 7.11: Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an  $\text{Pd}_{Koll}$ -PVP29.

t [min]	x (2in) [%]	x (6an) [%]	x (t3en) [%]	x (t2en) [%]	x (c2en) [%]
0	100	0	0	0	0
2	98.9	0	0	0	0
4	94.5	0	0	0	5.5
6	89.5	0	0	0	10.4
8	78.4	0.4	0	0	21.2
10	67.5	0.5	0	0	32.0
13	48.9	1.0	0	0	50.1
16	28.3	1.5	0	2.2	68.0
20	0	3.6	0	5.3	91.1
30	0	62.9	8.9	21.4	5.0
45	0	100	0	0	0
60	0	100	0	0	0
90	0	94.7	1.2	3.4	0.7

Tabelle 7.12: Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an  $\text{Pd}_{Lindlar}$  (s. Abb. 5.21 a).

t [min]	x (2in) [%]	x (6an) [%]	x (t3en) [%]	x (t2en) [%]	x (c2en) [%]
0	100	0	0	0	0
5	98.0	0	0	0	2.0
10	96.9	0	0	0	3.1
15	90.5	0	0	0	9.5
20	76.9	0	0	0	23.1
25	61.3	0.4	0	0	38.3
30	43.6	0.3	0	0	56.1
40	6.0	0.7	0	0	93.3
45	0	1.1	0	2.3	96.6
60	0	1.9	0.8	6.7	89.9
90	0	3.1	1.4	10.6	83.9
120	0	3.9	1.8	13.3	79.5
180	0	4.9	2.1	16.3	75.0

## 7 Anhang

Tabelle 7.13: Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an  $\text{Pd}_{\text{Ref},\text{Ox}}$  (s. Abb. 5.21 b).

t [min]	x (2in) [%]	x (6an) [%]	x (t3en) [%]	x (t2en) [%]	x (c2en) [%]
0	100	0	0	0	0
2	100	0	0	0	0
5	99.2	0	0	0	0
10	99.1	0	0	0	0
15	91.0	0	0	0	9.0
20	81.8	0	0	0	18.2
25	73.4	0	0	0	26.6
30	65.8	0	0	0	34.2
40	52.0	0.9	0	0	47.1
50	38.6	1.2	0	0	60.2
60	0	25.1	12.8	46.2	12.7
90	0	60.0	8.8	25.3	5.8
120	0	79.2	4.0	11.3	5.5
180	0	99.4	0	0.6	0
240	0	100	0	0	0
300	0	100	0	0	0

Tabelle 7.14: Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an  $\text{Pd}_{\text{Ref},\text{Red}}$  (s. Abb. 5.21 c).

t [min]	x (2in) [%]	x (6an) [%]	x (t3en) [%]	x (t2en) [%]	x (c2en) [%]
0	100	0	0	0	0
10	94.1	0	0	0	5.9
12	84.1	0.1	0	0	15.8
14	71.4	0.3	0	0	28.3
16	56.9	0.5	0	0	42.7
20	28.8	0.6	0	0	70.6
23	6.6	0.9	0	0	92.5
26	0	22.6	14.0	48.1	13.0
35	0	96.3	0	3.7	0

## 7 Anhang

Tabelle 7.15: Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an Pd<sub>Koll</sub>-0PVP (s. Abb. 5.21 d).

t [min]	x (2in) [%]	x (6an) [%]	x (t3en) [%]	x (t2en) [%]	x (c2en) [%]
0	100.0	0	0	0	0
5	98.8	0	0	0	1.2
10	98.0	0	0	0	2.0
15	95.5	0	0	0	4.5
18	89.8	0.1	0	0	10.2
21	80.6	0.1	0	0	19.3
24	67.4	0.4	0	0	32.2
27	55.2	0.5	0	0	44.4
30	40.6	0.7	0	0	58.7
34	20.5	1.2	0	2.0	76.3
39	0	10.8	8.6	42.2	36.2
45	0	57.9	8.9	25.8	6.3
60	0	84.9	3.2	9.4	2.5
90	0	100	0	0	0
120	0	100	0	0	0
180	0	100	0	0	0

## 7 Anhang

Tabelle 7.16: Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an  $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis (s. Abb. 5.23 a).

t [min]	x (2in) [%]	x (6an) [%]	x (t3en) [%]	x (t2en) [%]	x (c2en) [%]
0	100	0	0	0	0
1	98.9	0	0	0	0
3	96.3	0.2	0	0	3.5
5	91.2	0.1	0	0	8.7
7	81.0	0.4	0	0	18.6
10	64.0	0.6	0	0	35.3
12	51.2	0.8	0	0	48.0
16	25.2	1.5	0	2.3	71.0
21	0	14.9	9.9	45.0	30.3
30	0	44.4	11.8	34.6	7.6
45	0	69.6	6.7	18.6	4.2
60	0	83.3	3.8	10.4	2.5
90	0	92.6	1.8	4.4	1.2
120	0	98.0	0	2.0	0
180	0	100	0	0	0

Tabelle 7.17: Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an  $\text{Pd}_{\text{Ref},\text{Ox}}$  nach Modifizierung mit PVP (s. Abb. 5.23 b).

t [min]	x (2in) [%]	x (6an) [%]	x (t3en) [%]	x (t2en) [%]	x (c2en) [%]
0	100	0	0	0	0
3	98.0	0	0	0	2.0
10	90.2	0.1	0	0	9.7
17	76.4	0.7	0	0.6	22.0
40	36.3	1.1	0	1.6	60.4
50	15.3	1.5	0	2.4	80.1
55	0	14.3	8.2	34.0	41.2
70	0	72.0	6.0	17.3	3.8
85	0	100	0	0	0

## 7 Anhang

Tabelle 7.18: Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an  $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-CaCO}_3$  (s. Abb. 5.23 c).

t [min]	x (2in) [%]	x (6an) [%]	x (t3en) [%]	x (t2en) [%]	x (c2en) [%]
0	100	0	0	0	0
4	99.2	0	0	0	0
7	94.4	0.1	0	0	5.5
10	82.6	0.3	0	0	17.1
13	68.2	0.4	0	0.8	30.5
16	49.8	0.7	0	1.3	48.2
20	21.3	1.1	0	2.2	74.7
23	0	3.2	1.4	8.4	85.1
30	0	15.7	8.2	34.0	39.9
40	0	28.8	11.8	41.5	16.4
95	0	65.7	7.4	21.5	4.6

Tabelle 7.19: Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an  $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-pH6}$  (s. Abb. 5.23 d).

t [min]	x (2in) [%]	x (6an) [%]	x (t3en) [%]	x (t2en) [%]	x (c2en) [%]
0	100	0	0	0	0
5	99.3	0	0	0	0
20	94.7	0.3	0	0	4.9
25	85.6	0.6	0	0	13.8
28	77.9	0.8	0	0	21.3
31	70.0	1.5	0	0	28.5
35	59.9	1.2	0	0	38.9
40	46.6	1.9	0	0	51.6
55	8.6	3.6	0	3.6	84.2
60	0	71.5	5.7	16.5	6.3
90	0	89.8	1.6	5.1	3.6
120	0	98.0	0	2.0	0
180	0	100	0	0	0



## 7 Anhang

Tabelle 7.20: Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an  $\text{Pd}_{Koll}\text{-Opt}$  (s. Abb. 5.24).

t [min]	x (2in) [%]	x (6an) [%]	x (t3en) [%]	x (t2en) [%]	x (c2en) [%]
0	100	0	0	0	0
2	100	0	0	0	0
4	95.6	0.1	0	0	4.3
6	87.0	0	0	0	13.0
8	75.5	0.2	0	0	24.3
10	64.1	0.3	0	0	35.5
13	45.2	0.3	0	0	54.4
16	25.3	0.9	0	2.0	71.8
30	0	7.0	3.7	9.8	77.9
45	0	26.2	14.0	45.6	11.8
60	0	40.2	13.6	36.8	7.8
90	0	48.0	11.9	31.9	6.8
120	0	53.9	10.6	28.3	6.0
180	0	63.4	7.5	22.8	5.3

Tabelle 7.21: Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an  $\text{Pd}_{Koll}\text{-3PVP}$ .

t [min]	x (2in) [%]	x (6an) [%]	x (t3en) [%]	x (t2en) [%]	x (c2en) [%]
0	100	0	0	0	0
5	99.6	0	0	0	0
10	99.4	0	0	0	0
30	99.0	0	0	0	1.0
45	98.0	0.1	0	0	1.9
60	97.9	0.1	0	0	2.0
90	97.3	0.1	0	0	2.6
120	96.5	0.1	0	0	3.4
180	94.0	0.1	0	0	5.9
240	84.1	0.2	0	0	15.7

# Glossar

$\zeta$	Zeta-Potential [mV]
$d_{Pore}$	Porendurchmesser [nm]
$S_{BET}$	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
$V_{Pore}$	Porenvolumen [mL/g]
1en	1-Hexen
2in	2-Hexin
6an	Hexan
$d_{hydr}$	hydrodynamischer Durchmesser [nm]
$d_{TEM}$	transmissionselektronenmikroskopisch bestimmter mittlerer Partikeldurchmesser eines Katalysators
$d_{TEM}^*$	transmissionselektronenmikroskopisch bestimmter mittlerer Partikeldurchmesser eines Kolloids
$M_{PVP}$	Molmasse des PVP-Stabilisators
$N$	Stabilisator (PVP) / Metall-Verhältnis
$T_{Alt}$	Alterungstemperatur [°C]
$t_{Alt}$	Alterungszeit [h]
$t_{Form}$	Formierzeit [h]
$T_{Immo}$	Immobilisierungstemperatur [°C]
Abb.	Abbildung

## 7 Anhang

abs.	absolut
acac	Acetylacetonat, Pentan-2,4-dionat
BE	Bindungsenergie
bpy	Bipyridin
c2en	cis-2-Hexen
c3en	cis-3-Hexen
CN	carbon nano tube
CNF	carbon nano fiber
CNTs	Carbon Nanotubes
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid, (Hexadecyltrimethylammoniumbromid)
CUS	coordinatively unsaturated site(s)
DCM	Dichlormethan, Methylenchlorid
div.	divers
DLS	Dynamic Light Scattering (Dynamische Lichtstreuung)
DMF	N,N-Dimethylformamid
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
DRIFTS	Diffuse Reflexions-Infrarot-Fourier-Transform-Spektroskopie
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EtOH	Ethanol
EXAFS	Erweiterter Röntgenabsorptions-Feinstruktur (extended X-ray absorption fine structure)
GIF	Gatan Image Filter
HR-TEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

i. Ggw.	in Gegenwart
i. Vak.	im Vakuum
i.d.R.	in der Regel
IDP	inverse deposition precipitation
iPr	Isopropyl
IR	Infrarot (-Spektroskopie)
LMCT	ligand to metal charge transfer
MeOH	Methanol
MLCT	metal to ligand charge transfer
N	Stabilisator / Metall-Verhältnis [mol/mol]
nPrOH	n-Propanol, 1-Propanol
OF	oxidativ formiert (-er Katalysator)
PAMAM	Poly-(amidoamin)
PDF	Powder Diffraction File
PdNP	Palladiumnanopartikel
PLOT	porous layer open tubular
PVA	Poly-(vinylalkohol)
PVDF	Poly(vinyldifluoracetat)
PVP	Poly(vinylpyrrolidon)
PZC	point of zero charge
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß
RF	reduktiv formiert (-er Katalysator)
RT	Raumtemperatur (20-25°C)

## 7 Anhang

RZA	Raum-Zeit-Ausbeute
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering (Röntgenkleinwinkelstreuung)
SERS	Surface Enhanced Raman Scattering
t2en	trans-2-Hexen
t3en	trans-3-Hexen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran (Oxacyclopentan)
TMACl	Tetramethylammoniumchlorid
TMAOH	Tetramethylammoniumhydroxid
TOF	turn-over frequency
TON	turn-over number
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion
TPX-MS	Temperaturprogrammierte Verfahren mit gekoppelter Massenspektrometrie
UV-VIS	im ultravioletten und sichtbaren Bereich
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	X-Ray Diffraction
ZSA	(Zimtsäureaktivität), Hydrieraktivität in der Flüssigphasenhydrierung von Zimtsäure

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Erwartete Kostenentwicklung für Rohstoffe und Energie in der chemischen Industrie von August 2008 bis August 2009. Quelle: [8]	2
1.2	Erkenntnis- und Entwicklungsebenen der Katalyse-Forschung	5
2.1	(a): pH-abhängiger Konzentrationsverlauf chlorhaltiger Pt(IV)-Spezies in Lösung; (b): Reaktionsnetzwerk der Hydrolyse von Hexachloroplatinsäure (beides aus [45])	11
2.2	TEM-Aufnahmen und Oxidationszustand von Pt/TiO <sub>2</sub> , das von Guan <i>et al.</i> [47] durch Photodeposition von CPA bei verschiedenen pH-Werten erhalten wurde.	13
2.3	Modell einer Kohle-Oberfläche mit verschiedenen funktionellen Gruppen	15
2.4	Strukturen typischer niedermolekularer und polymerer Kolloid-Stabilisatoren: (a) Poly-(vinylalkohol), (b) Poly-(ethylenoxid) ( $x = 1$ ) bzw. Poly-(propylenoxid) ( $x = 2$ ), (c) Poly-(acrylsäure) ( $R = H$ ) bzw. Poly-(methacrylsäure) ( $R = CH_3$ ), (d) Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid), (e) Polystyrol ( $X = C$ ) bzw. Poly-(4-vinylpyridin) ( $X = N$ ), (f) Poly-(1-vinyl-2-pyrrolidon), (g) Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid, (h) 3-(N,N-Dimethyl-N-dodecylammonium)-propansulfonat, (i) Natriumdodecylsulfonat, (j) Natriumcitrat, (k) Carboxymethylcellulose, (l) ein aminoterminiertes Polyamidoamin-Dendrimer der zweiten Generation (G <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) PAMAM.	19
2.5	Orientierung von Polymeren zu Metalloberflächen in Abhängigkeit vom Adsorptionsindex $\alpha$ (nach [111])	21
2.6	Reaktionsmechanismus der Bildung kolloidaler PdO-Partikel aus Hydroxo-Vorläuferverbindungen (nach [167])	32
2.7	Syntheserouten zu Platindioxid	33
2.8	Zur Chemoselektivität katalytischer Hydrierungen an Platinmetall-Oxiden (nach [287])	45
2.9	(a): p-T-Phasendiagramm des Pd-H-Systems (aus [308]), (b): Absorptionsisothermen für das Pd-H-System bei 30°C. Schwarz: Bulk-Pd, blau: $d(Pd) = 7.0nm$ , rot: $d(Pd) = 2.7 nm$ (aus [81])	49
2.10	(a): Abhängigkeit der <i>turn-over frequency</i> (TOF) vom Metallpartikel-Durchmesser bzw. der Dispersität für eine strukturinsensitive (1), eine sympathetisch (2) und antipathetisch struktursensitive (3) Reaktion bzw. eine Reaktion, deren TOF ein Maximum durchläuft (4). (b): Anteile von Ecken, Kanten und Flächen auf der Oberfläche eines oktaedrischen Pd-Partikels.	51
2.11	Darstellungsmöglichkeiten für Alkene	52

## Abbildungsverzeichnis

2.12	Reaktionsnetzwerk der Hydrierung von 2-Hexin . . . . .	53
2.13	Prozentuale Verteilung der in der Literatur untersuchten Einflußfaktoren auf die Selektivität von Alkinhydrierungen (93 Veröffentlichungen) . . . . .	55
2.14	Mechanismus der heterogen katalysierten Hydrierung interner Alkine . . . . .	57
2.15	Modelle sterischer Wechselwirkungen von Alkinen und durch Hydrierung entstandenen Intermediaten an Flächen- bzw. Stufenatomen eines (Edel-) Metallnanopartikels (Nach [345]) . . . . .	60
2.16	Von Teschner <i>et al.</i> postuliertes Modell einer Palladiumoberfläche, in der eine oberflächennahe Kohlenstoff-reiche Schicht die Freisetzung von reaktivem, unselektivem Wasserstoff aus der $\beta$ -Hydridphase während der Hydrierung von 1-Pentin verhindert (aus [400]). . . . .	67
3.1	Schema der Präparation von $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren . . . . .	69
4.1	Hydrierung von 2-Hexin im Doppelmantel-Glasreaktor: Anlagenfließschema (links) und Foto des Reaktors im Betrieb (rechts) . . . . .	82
5.1	UV-VIS-Spektren (a, e) der Lösungen zu Beginn und am Ende der Titration von 4.7 mmol $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ mit 1M TMAOH i. Ggw. von PVP unter Variation des PVP/Metall-Verhältnisses $N$ (a) und der PVP-Molmasse $M_{\text{PVP}}$ (e) (Basendosiergeschwindigkeit 0.5 mL/min, 0 - 2°C; Bezeichnung: $N\text{-PVP-}M_{\text{PVP}}$ ). (b) und (f) zeigen den zugehörigen pH-Verlauf. (c) Verlauf der UV-VIS-Spektren während einer Titration ohne PVP (0-PVP) in Abständen von 1 mL zugesetzter Base. (d) zeigt ein Foto des jenseits des ersten Äquivalenzpunkts entstandenen Kolloids. . . . .	86
5.2	HR-TEM-Aufnahme (a) und Histogramm (b) eines durch Hydrolyse von $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ mit TMAOH bei pH 7 i. Ggw. von 1.5 Äquivalenten PVP ( $M_{\text{PVP}} = 10$ kg/mol) gewonnenen $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloids ( $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ *-Basis). . . . .	92
5.3	Veränderung des hydrodynamischen Durchmessers $d_{\text{Hydr}}$ (schwarz) und des Zetapotentials $\zeta$ (rot) bei Titration von 4.7 mmol $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ (200 mL Wasser) mit 1M TMAOH i. Ggw. von 1.5 Äquivalenten PVP ( $M_{\text{PVP}} = 10$ kg/mol). Meßwerte jeweils verbunden durch eine B-Spline-Kurve. . . . .	96
5.4	IR-Spektren getrockneter Kolloide, die unter Variation der PVP-Menge hergestellt wurden (a - c) sowie IR-Spektrum von TMACI (d, entnommen aus [425]) und reinem PVP (e, $M_{\text{PVP}} = 10$ kg/mol; alle Substanzen außer d wurden als KBr-Preßling verarbeitet). . . . .	100
5.5	Reduktionsverlauf der wässrigen $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide (100 mL-Portionen à 2.35 mmol Pd) mit Wasserstoff bei Normaldruck und Raumtemperatur. (a) Zeitlicher Verlauf der UV-VIS-Spektren während der Reduktion eines mit 1.5 Äquivalenten PVP ( $M_{\text{PVP}} = 10$ kg/mol) hergestellten Kolloids; die für die oxidischen Kolloide typische 280 nm-Bande nahm in ihrer Intensität zugunsten einer breiten Plasmonenbande ab. (b) Zeitlicher Verlauf der Absorption bei 590 nm für Kolloide, die unter Variation der PVP-Menge und -Kettenlänge hergestellt wurden. . . . .	103

## Abbildungsverzeichnis

5.6	(a) (De-) Protonierungsgleichgewichte an Hydroxylgruppen tragenden Oberflächen, (b) Auftragung zur Bestimmung des <i>point of zero charge</i> (PZC) eines Trägermaterials am Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten $\text{TiO}_2$ (s. auch Tab. 5.3). . . . .	105
5.7	Adsorptionsuntersuchungen von PVP an Kohle A. (a): Beladungs-Zeit-Diagramme mit der Start-Konzentration als Parameter ( $M_{\text{PVP}} = 10 \text{ kg/mol}$ , $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Meßwerte verbunden durch B-Spline-Kurve), (b): linearisierte Langmuir-Adsorptionsisothermen mit der Temperatur als Parameter ( $M_{\text{PVP}} = 10 \text{ kg/mol}$ ; Meßwerte durch Gerade verbunden; Korrelationsfaktoren im Diagramm), (c) Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpien mit der PVP-Molmasse als Parameter, (d): Auftragung der aus (c) ermittelten Adsorptionseenthalpien für die Grenzfälle hoher und niedriger Temperaturen gegen die PVP-Molmasse (Meßwerte verbunden durch B-Spline-Kurve), (e): Beladungs-Zeit-Diagramme mit der Start-Konzentration als Parameter ( $M_{\text{PVP}} = 10 \text{ kg/mol}$ , $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Meßwerte verbunden durch B-Spline-Kurve), (f): Abhängigkeit der Beladung vom pH-Wert der PVP-Lösung ( $M_{\text{PVP}} = 10 \text{ kg/mol}$ ; Meßwerte verbunden durch B-Spline-Kurve). . . . .	110
5.8	HR-TEM-Aufnahmen und Partikeldurchmesser-Histogramme von Katalysatoren, die durch Immobilisierung von $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloiden hergestellt wurden: $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis (a), $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) und $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Immo70}$ (c). LR-TEM-Aufnahmen von $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis (d) und $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-CaCO}_3$ (e) verdeutlichen die bevorzugte Abscheidung der PVP-stabilisierten $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide auf der Trägerkornoberfläche (Bildung von Schalenkatalysatoren in (e) durch Pfeile angezeigt). Die für den Kohleträger A und den daraus abgeleiteten Katalysator $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis identische Korngrößenverteilung bestätigt, dass der PVP-Stabilisator nicht zu einem Verkleben der Katalysatorkörner führt (f). . . . .	115
5.9	(a) HR-TEM-Aufnahme und zugehöriges Feinbereichs-Diffraktogramm (Einsatz) von $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis. (b) XRD-DFA-Diffraktogramm desselben Katalysators mit Referenz-Reflexen (PDF-Datenbank) . .	116
5.10	TEM-Aufnahmen und Histogramme der Referenzkatalysatoren $\text{Pd}_{\text{Ref},\text{Ox}}$ (a), $\text{Pd}_{\text{Ref},\text{Red}}$ (b) sowie des Lindlarkatalysators $\text{Pd}_{\text{Lindlar}}$ (c). . . . .	118
5.11	TPR-Profil (5 K/min, 25 mL/min 10 Vol.% $\text{H}_2/\text{Ar}$ 5.0) ausgewählter PVP-haltiger und -freier $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloid-Katalysatoren, der Referenz-Katalysatoren sowie des reinen und mit PVP imprägnierten Trägers Kohle A. . . . .	121
5.12	Veränderung der BET-Oberfläche von Katalysatoren, deren Kolloide unter Variation der Hydrolyse-Parameter $N$ , $M_{\text{PVP}}$ , $\text{pH}_{\text{Hydr}}$ und Base synthetisiert wurden. Die BET-Oberfläche des unbehandelten Kohleträgers (Kohle A) beträgt $1090 \text{ m}^2/\text{g}$ . . . . .	124
5.13	Massenspektroskopische Konzentrationserfassung austretender Gase während TPD-Experimenten (200 mg Substanz, 5 K/min, 5 mL/min Argon) an (a) $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis, (b) Kohle A, (c) Kohle A, zuvor mit 10 Ma.% PVP imprägniert ( $M_{\text{PVP}} = 10 \text{ kg/mol}$ ) und (d) $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Basis, zuvor mit 10 Ma.% PVP imprägniert ( $M_{\text{PVP}} = 10 \text{ kg/mol}$ ). . . . .	126



## Abbildungsverzeichnis

- 5.14 Bindungsenergien für das C 1s (a), das O 1s (b) und das Pd 3d<sub>5/2</sub> - Energieniveau (c) von Pd<sub>Koll</sub>-Basis gemäß XPS-Messungen. Jede Teilabbildung zeigt links die Ergebnisse des unbehandelten Katalysators sowie daneben die Ergebnisse nach reduzierender Gasphasen-Behandlung in H<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub> (5:95) bei 150°C. Die Zahlen über den Säulen geben die Oberflächenkonzentration des jeweiligen Elements an (in c zusätzlich für Stickstoff). . . . . 129
- 5.15 Zimtsäurehydrierung als Aktivitätstest für Pd-Katalysatoren: (a) Reaktionsgleichung; (b): Verlauf der Wasserstoffaufnahme für die drei Referenz-Katalysatoren Pd<sub>Ref, Ox</sub>, Pd<sub>Ref, Red</sub> und Pd<sub>Lindlar</sub>; (c) Auftragung der ZSA gegen die Metallbeladung zeigt Abwesenheit von Stofftransporteffekten. Ausgewählte Katalysatoren in steigender Reihenfolge ihrer Metallbeladung: Pd<sub>Koll</sub>-PVP1300, Pd<sub>Koll</sub>-PVP55, Pd<sub>Koll</sub>-PVP29, Pd<sub>Koll</sub>-pH8. . . . . 133
- 5.16 Abhängigkeit der Zimtsäureaktivitäten (linke y-Achsen) und Metallbeladungen (rechte y-Achsen in a, c und d) von den Parametern der Kolloid-Herstellung. (a): Hydrolyse-pH-Wert, (b): PVP/Metall-Verhältnis, (c): PVP-Molmasse, (d): Adsorptionenthalpie von PVP auf Kohle A, (e): Base, (f): Alterungszeit und -temperatur. Die Zahlenwerte in den Diagrammen geben den durch TEM-Messungen ermittelten mittleren Partikeldurchmesser des betreffenden Katalysators an. . . . . 137
- 5.17 Abhängigkeit der Zimtsäureaktivität von den Immobilisierungsparametern. Zahlenwerte in den Diagrammen geben den durch TEM-Messungen ermittelten PdO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Partikeldurchmesser des betreffenden Katalysators an (in Klammern kursiv und unterstrichen: Meßwerte für die zugehörigen nicht immobilisierten Kolloide). . . . . 139
- 5.18 Abhängigkeit der Zimtsäureaktivität von Dauer und Temperatur einer thermischen Gasphasenbehandlung des Katalysators Pd<sub>Koll</sub>-Basis in einer oxidierenden (2.25 Vol.% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, a) und einer reduzierenden Atmosphäre (5 Vol.% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, b). (c): Aktivitätsänderung bei Variation des PVP/Metall-Verhältnisses N für frische Katalysatoren und ihre für 4 h bei 150°C Gasphasenbehandelten Analoga. Zahlenwerte in den Diagrammen geben den durch TEM-Messungen ermittelten PdO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Partikeldurchmesser des betreffenden Katalysators an. . . . . 142
- 5.19 Auftragung der nach Hardeveld und Hartog [454] berechneten Oberflächenanteile von Ecken und Kanten unterschiedlicher fcc-Polyeder (rechte Achse) zusammen mit den experimentell gewonnenen Zimtsäureaktivitäten (linke Achse) gegen den mittleren Partikeldurchmesser d<sub>TEM</sub>. . . . . 143
- 5.20 Lineare Korrelation zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit der Flüssigphasenhydrierung von 2-Hexin (10 mL in 90 mL Heptan) bei 20°C und p(H<sub>2</sub>) = 1100 mbar (m<sub>Kat</sub> = 200 mg) und der Palladium-Beladung (Koros-Nowak-Auftragung). Für die Auftragung wurden (in steigender Reihenfolge der Metallbeladungen) die Katalysatoren Pd<sub>Koll</sub>-PVP1300, Pd<sub>Koll</sub>-PVP55 und Pd<sub>Koll</sub>-PVP29 verwendet. 146
- 5.21 Konzentrations-Zeit-Diagramme der Flüssigphasenhydrierung von 2-Hexin (10 mL in 90 mL Heptan) bei 20°C und p(H<sub>2</sub>) = 1100 mbar (m<sub>Kat</sub> = 200 mg). (a) kommerzieller Lindlar-Katalysator Pd<sub>Lindlar</sub>, (b) nicht-reduzierter Palladium-Referenz-Katalysator Pd<sub>Ref, Ox</sub>, (c) reduzierter Palladium-Referenz-Katalysator Pd<sub>Ref, Red</sub>, (d) PVP-freier Kolloid-Katalysator Pd<sub>Koll</sub>-0PVP. . . . . 149

## Abbildungsverzeichnis

5.22	Röntgendiffraktogramme (a) und Histogramme der Katalysatoren $\text{Pd}_{\text{Koll-0PVP}}$ (b) und $\text{Pd}_{\text{Koll-Basis}}$ (c) nach Einsatz in der Flüssigphasenhydrierung von 2-Hexin. . . . .	151
5.23	Konzentrations-Zeit-Diagramme der Flüssigphasenhydrierung von 2-Hexin (10 mL in 90 mL Heptan) bei 20°C und $p(\text{H}_2) = 1100 \text{ mbar}$ ( $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$ ). (a) Basis-Kolloid-Katalysator $\text{Pd}_{\text{Koll-Basis}}$ , (b) nicht-reduzierter Palladium-Referenz-Katalysator $\text{Pd}_{\text{Ref, Ox}}$ nach Modifizierung mit 10 Ma.% PVP, (c) Calciumcarbonat-geträgerter Kolloid-Katalysator $\text{Pd}_{\text{Koll-CaCO}_3}$ , (d) Kolloid-Katalysator $\text{Pd}_{\text{Koll-pH6}}$ mit niedrigem Hydrolyse-pH-Wert. . . . .	154
5.24	Konzentrations-Zeit-Diagramm der Flüssigphasenhydrierung von 2-Hexin (10 mL in 90 mL n-Heptan) bei 20°C und $p(\text{H}_2) = 1100 \text{ mbar}$ ( $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$ ) mit dem optimierten Katalysator $\text{Pd}_{\text{Koll-Opt}}$ . . . . .	156
7.1	Polyeder kubisch-flächenzentrierter Metalle mit Bezeichnungen der Typen von Oberflächenatomen nach van Hardeveld und Hartog [316]. (a): Oktaeder; (b): gekappter Oktaeder (Kuboktaeder); (c): Kuboktaeder max- $\text{B}_5$ ; (d): Rhombododekaeder. Bildmitte: Nummerierungsschema zur Bestimmung der freien Koordinationsstellen im fcc-Kuboktaeder. . . . .	164
7.2	Graphische Darstellung der Anteile von Oberflächenplätzen verschiedener Pd-Polyeder in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser: (a) Oktader, (b) Kuboktaeder, (c) Oktaeder max- $\text{B}_5$ , (d) Kuboktaeder max- $\text{B}_5$ , (e) Rhombododekaeder. Für jedes Datenpaar ist der Durchmesser der entsprechenden Platin-Polyeder aufgrund des größeren Atomradius nur um ca. 1 % gegenüber den Palladiumpartikeln erhöht und daher nicht gesondert dargestellt. . . . .	165
7.3	Musterchromatogramm (links) und Kalibrierkurve (rechts) für die PVP-Konzentrationsbestimmung mittels HPLC . . . . .	168
7.4	Gauß-Lorentz-Kurvenzerlegung von XPS-Meßdaten des Katalysators $\text{Pd}_{\text{Koll-Basis}}$ . Obere Reihe: C 1s-Signale, mittlere Reihe: O 1s-Signale, untere Reihe: Pd 3d <sub>5/2</sub> -Signale. Spalte (a): frischer Katalysator, Spalte (b): Ergebnisse nach 1 h reduzierender Gasphasen-Behandlung in $\text{H}_2/\text{N}_2$ (5:95) bei 150°C, Spalte (c): wie (b), jedoch 12 h, (d): wie b, jedoch 500°C, (e): wie (d), jedoch 12 h. . . . .	169
7.5	IR-Spektren reinen PVPs unterschiedlicher Molmasse (a) bzw. daraus hergestellter $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloide (b, PVP/Metall-Verhältnis = 1.5). Alle Spektren wurden aus KBr-Preßlingen aufgenommen. . . . .	170
7.6	UV-VIS-Spektrum einer wässrigen PVP-Lösung ( $M_{\text{PVP}} = 10 \text{ kg/mol}$ , $c = 47 \text{ mmol/L}$ ) . . . . .	171
7.7	Übersicht (a) und Detail (b) einer typischen gaschromatographischen Trennung von Edukt, Löse-mittel und Produkten der 2-Hexin-Hydrierung sowie zugehörige Kalibriergeraden (c). . . . .	175

# Tabellenverzeichnis

2.1	Verfahren zur Präparation heterogener Katalysatoren und die zugrundeliegenden Synthesekonzepte .	7
2.2	Charakterisierungsverfahren für Nanopartikel bzw. Katalysatoren . . . . .	9
2.3	Literaturbeispiele zur Synthese und katalytischen Anwendung PVP-stabilsierter Edelmetallkolloide.	26
2.4	Präparationsparameter PVP-stabilsierter $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel nach Cho et al. [204] . . . .	36
2.5	Präparationsparameter PVP-stabilsierter $\text{PtO}_2/\text{PtO}$ -Nanopartikel nach Liu et al. [207] . . . . .	38
2.6	Beispiele zur Erhöhung der cis-Alken-Selektivität durch die Zugabe von Additiven, die eine Read- sorption des Zielprodukts verhindern. Wenn nicht anderes angegeben, beziehen sich die Selektivi- tätsangaben auf vollständigen Umsatz des Alkins. <sup>a</sup> : Polystyrol- <i>block</i> -Poly-(4-vinylpyridin) . . . .	62
4.1	Variablen der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Präparation heterogener $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren. An- gaben zu den verwendeten Trägern finden sich in Tab. 5.3 auf Seite 106. . . . .	73
5.1	Eigenschaften der für die Synthese der $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ -Katalysatoren verwendeten PVP-Polymere. . . . .	89
5.2	Durch Transmissionselektronenmikroskopie bestimmte Partikeldurchmesser verschiedener $\text{PdO}_x\text{H}_y$ - Kolloide. Synthesevorschriften für die aufgeführten Kolloide bzw. im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschriebenen Katalysatoren finden sich in Abschnitt 4.2.1. . . . .	92
5.3	Chemische und textuelle Oberflächeneigenschaften der verwendeten Trägermaterialien. PZC: <i>point</i> <i>of zero charge</i> ; $S_{\text{BET}}$ : BET-Oberfläche; $V_P$ : Porenvolumen; $d_P$ : Porendurchmesser; $n_i$ : Dichte funktioneller Gruppen auf der Oberfläche von Kohleträgern; B: Basen, P: Phenole, L: Lactone, C: Carbonsäuren. n.b.: nicht bestimmt. . . . .	106
5.4	Übersicht über die durch Generierung und Immobilisierung von $\text{PdO}_x\text{H}_y$ -Kolloiden hergestellten Katalysatoren. . . . .	112
5.5	Synopse relativer Produkt-Bildungsgeschwindigkeiten bei der Flüssigphasenhydrierung interner Al- kine mit $\text{Pd}_{\text{Koll}}$ - und Referenzkatalysatoren sowie Palladiumkatalysatoren der Literatur. $d_{\text{TEM}}$ : transmissionselektronenmikroskopisch bestimmter mittlerer Partikeldurchmesser; T: Temperatur; $t_{100}$ : zur Erzielung vollständigen Umsatzes benötigte Zeit; $X_{\text{NP}}$ : Umsatz Alkin, ab dem Nebenpro- duktbildung eintritt; $r_{\text{cis/trans}}$ , $r_{\text{cis/an}}$ : relative Produkt-Bildungsgeschwindigkeiten von cis- und trans-Alkene bzw. von cis-Alken und Alkan. . . . .	150

## Tabellenverzeichnis

7.1	Endkonzentrationen $c_E$ von PVP ( $M_{PVP} = 10$ kg/mol) nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts über Kohle A. . . . .	166
7.2	Endkonzentrationen $c_E$ von PVP ( $M_{PVP} = 29$ kg/mol) nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts über Kohle A. . . . .	167
7.3	Endkonzentrationen $c_E$ von PVP ( $M_{PVP} = 1300$ kg/mol) nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts über Kohle A. . . . .	167
7.4	Methodenparameter zur PVP-Konzentrationsbestimmung mittels HPLC . . . . .	168
7.5	Auflistung der im IR-Spektrum von PVP ( $M_{PVP} = 10 - 1300$ kg/mol) auftretenden Signale einschließlich Zuordnung der Banden (gemäß Lit [423]) . . . . .	171
7.6	Charakterisierungsdaten der $Pd_{Koll}$ , der $Pd_{Ref}$ sowie des Lindlar-Katalysators. Die Messungen erfolgten wie in Abschnitt 4.3 beschrieben. $d_{TEM}$ : mittlerer Partikeldurchmesser; $w_{Pd}$ : Massengehalt Palladium; $S_{BET}$ : BET-Oberfläche; $V_P$ : Porenvolumen; $d_P$ : Porendurchmesser; n.b.: nicht bestimmt. . . . .	172
7.7	Referenzsubstanzen zur Kalibrierung der Methode PLOT-75 (gaschromatographische Trennung von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin) . . . . .	173
7.9	Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an $Pd_{Koll}$ -PVP1300. . . . .	176
7.10	Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an $Pd_{Koll}$ -PVP55. . . . .	176
7.11	Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an $Pd_{Koll}$ -PVP29. . . . .	177
7.12	Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an $Pd_{Lindlar}$ (s. Abb. 5.21 a). . . . .	177
7.13	Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an $Pd_{Ref,Ox}$ (s. Abb. 5.21 b). . . . .	178
7.14	Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an $Pd_{Ref,Red}$ (s. Abb. 5.21 c). . . . .	178
7.15	Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an $Pd_{Koll}$ -OPVP (s. Abb. 5.21 d). . . . .	179
7.16	Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an $Pd_{Koll}$ -Basis (s. Abb. 5.23 a). . . . .	180
7.17	Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an $Pd_{Ref,Ox}$ nach Modifizierung mit PVP (s. Abb. 5.23 b). . . . .	180
7.18	Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an $Pd_{Koll}$ - $CaCO_3$ (s. Abb. 5.23 c). . . . .	181

## Tabellenverzeichnis

7.19	Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-pH6}$ (s. Abb. 5.23 d).	181
7.20	Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-Opt}$ (s. Abb. 5.24).	182
7.21	Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten der Hydrierung von 2-Hexin im Glasreaktor (Molenbrüche) an $\text{Pd}_{\text{Koll}}\text{-3PVP}$ .	182

# Literaturverzeichnis

- [1] P. Claus, G. H. Vogel, Die Rolle der Chemokatalyse bei der Etablierung der Technologieplattform Nachwachsende Rohstoffe", *Chem. Ing. Tech.* **2006**, 78, 991-1012.
- [2] G. H. Vogel, Change in Raw Material Base in the Chemical Industry, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31, 730-735.
- [3] P. Claus, H. Vogel, The Roll of Chemocatalysis in the Establishment of the Technology Platform Renewable Resources", *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31, 678-699.
- [4] S. C. Tsang, K. M. K. Yu, C. M. Y. Yeung, Carbon Dioxide Fixation into Chemicals (Methyl Formate) at High Yields by Surface Coupling over a Pd/Cu/ZnO Nanocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6360-6361.
- [5] R. A. Sheldon, Consider the environmental quotient, *CHEMTECH* **1994**, 24, 38-47.
- [6] R. A. Sheldon, Atom efficiency and catalysis in organic synthesis, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1233-1246.
- [7] N.N., Deutsche Chemie: Gebremstes Wachstum auf hohem Niveau, *CHEManager* **2008**, 17, 5.
- [8] O. Meyer, Deutsche Chemieunternehmen rechnen mit steigenden Energie- und Rohstoffkosten, *CHEManager* **2008**, 17, 4.
- [9] J. E. Hutchison, J. A. Dahl, B. L. S. Maddux, Toward Greener Nanosynthesis, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2228-2269.
- [10] F. Schmidt, New catalyst preparation technologies—observed from an industrial viewpoint, *Appl. Catal. A: General* **2001**, 221, 15-21.
- [11] L. A. Saudan, Hydrogenation Processes in the Synthesis of Perfumery Ingredients, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1309-1319.
- [12] M. Steffan, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [13] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus, The promoting effect of a dicyanamide based ionic liquid in the selective hydrogenation of citral, *Chem. Commun.* **2008**, 4058-4060.

- [14] T. Mallat, A. Baiker, Selectivity enhancement in heterogeneous catalysis induced by reaction modifiers, *Appl. Catal. A: General* **2000**, 200, 3-22.
- [15] T. Osaw, T. Harada, A. Tai, Enantio-differentiating hydrogenation of prochiral ketones over modified nickel, *Catal. Today* **1997**, 37, 465-480.
- [16] D. Wolf, T. Riermeier, K. Drauz, C. Weber, Catalyst systems consisting of transition metal catalysts modified with S-containing organic compounds, especially aminoacids (Evonik Degussa GmbH), DE 102007007227, **14.02.2007**.
- [17] A. Hellman, E. J. Baerends, M. Biczysko, T. Bligaard, C. H. Christensen, D. C. Clary, S. Dahl, R. vanHarreveld, K. Honkala, H. Jonsson et al., Predicting Catalysis: Understanding Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 17719-17735.
- [18] G. Ertl, Reaktionen an Oberflächen: vom Atomaren zum Komplexen (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3578-3590.
- [19] P. Claus, M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, B. Steinhauer, A. Scheybal, M. Hävecker, D. Wang, R. Fodisch, D. Honicke et al., Bridging the pressure and materials gap: in-depth characterisation and reaction studies of silver-catalysed acrolein hydrogenation, *J. Catal.* **2005**, 234, 37-47.
- [20] J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, Methods for Preparation of Catalytic Metals, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 477-510.
- [21] C. Perego, P. Villa, Catalyst preparation methods, *Catal. Today* **1997**, 34, 281-305.
- [22] K. P. de Jong, M. L. Toebes, J. A. van Dillen, Synthesis of supported palladium catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2001**, 173, 75-98.
- [23] H. Knözinger, K. Kochloefl, Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (M. Bohnet, C. J. Brinker, H. Clemens, B. Cornils, T. J. Evans, H. Greim, L. L. Hegedus, J. Heitbaum, W. A. Herrmann, U. Karst et al., Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, .
- [24] A. Vaccari, M. Campanati, G. Fornasari, Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts, *Catal. Today* **2003**, 77, 299-314.
- [25] J. T. Miller, M. Schreier, A. J. Kropf, J. R. Regalbuto, A fundamental study of platinum tetraammine impregnation of silica: 2. The effect of method of preparation, loading, and calcination temperature on (reduced) particle size, *J. Catal.* **2004**, 225, 203-212.
- [26] J. Thomas, Design, Synthese und In-situ-Charakterisierung neuer Feststoffkatalysatoren, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3800-3843.

- [27] A. Mittasch, *Geschichte der Ammoniaksynthese*, Verlag Chemie, **1951**.
- [28] A. Corma, J. M. Serra, Heterogeneous combinatorial catalysis applied to oil refining, petrochemistry and fine chemistry, *Catal. Today* **2005**, 107-108, 3-11.
- [29] J. Lauterbach, R. J. Hendershot, C. M. Snively, High-Throughput Heterogeneous Catalytic Science, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 806-814.
- [30] G. Rothenberg, Data mining in catalysis: Separating knowledge from garbage, *Catal. Today* **2008**, 137, 2-10.
- [31] O. Trapp, S. Weber, S. Bauch, T. Bäcker, W. Hofstadt, B. Spliethoff, High-Throughput Kinetic Study of Hydrogenation over Palladium Nanoparticles: Combination of Reaction and Analysis, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4657-4666.
- [32] B. Delmon, P. Jacobs, G. Poncelet, *Preparation of Catalysts 1*, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, **1979**.
- [33] D. L. Trimm, The design of catalysts, *Pure. Appl. Chem.* **1978**, 50, 1147-1168.
- [34] F. Schüth, A. Wolf, A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts, *Appl. Catal. A: General* **2002**, 226, 1-13.
- [35] A. O. Taylor, F. Moreau, G. C. Bond, The influence of metal loading and pH during preparation on the CO oxidation activity of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Chem. Commun.* **2004**, 1642-1643.
- [36] J. H. Tian, F. B. Wang, Z. Q. Shan, R. J. Wang, J. Y. Zhang, Effect of Preparation Conditions of Pt/C Catalysts on Oxygen Electrode Performance in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Appl. Electrochem.* **2004**, 34, 461-467.
- [37] T. Cukic, R. Kraehnert, M. Holena, D. Herein, D. Linke, U. Dingerdissen, The influence of preparation variables on the performance of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the hydrogenation of 1,3-butadiene: Building a basis for reproducible catalyst synthesis, *Appl. Catal. A: General* **2007**, 323, 25-37.
- [38] A. M. Trzeciak, A. Gniewek, J. J. Ziolkowski, L. Kepinski, Influence of palladium colloid synthesis procedures on catalytic activity in methoxycarbonylation reaction, *J. Catal.* **2006**, 239, 272-281.
- [39] G. Somorjai, J. Park, Colloid Science of Metal Nanoparticle Catalysts in 2D and 3D Structures. Challenges of Nucleation, Growth, Composition, Particle Shape, Size Control and Their Influence on Activity and Selectivity, *Top. Catal.* **2008**, 49, 126-135.



- [40] E. Gallei, E. Schwab, Development of technical catalysts, *Catal. Today* **1999**, *51*, 535-546.
- [41] D. Wolf, K. Moebus, S. Seebald, T. Tacke, Rapid identification of suitable Pd-catalysts for hydrogenation of multifunctional substrates, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *172*, 539-540.
- [42] K. A. King, Water-soluble noble metal catalyst precursors (PGP Industries, Inc.), WO 9631275, **10.10.1996**.
- [43] T. Komatsu, H. Ikenaga, Dehydroisomerization of butane into isobutene on Pt-Sn intermetallic compounds supported on H-SAPO-11, *J. Catal.* **2006**, *241*, 426-434.
- [44] K. H. Lee, D. W. Lee, S. J. Park, S. K. Ihm, One-Pot Synthesis of Pt-Nanoparticle-Embedded Mesoporous Titania/Silica and Its Remarkable Thermal Stability, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7634-7638.
- [45] J. R. Regalbuto, W. A. Spieker, J. Liu, J. T. Miller, A. J. Kropf, An EXAFS study of the co-ordination chemistry of hydrogen hexachloroplatinate(IV): 1. Speciation in aqueous solution, *Appl. Catal. A: General* **2002**, *232*, 219-235.
- [46] L. G. Sillen, A. E. Martell, *The Stability Constants of Metal Ion Complexes.*, Burlington House, London, **1971**.
- [47] N. Guan, F. Zhang, J. Chen, X. Zhang, W. Gao, R. Jin, Y. Li, Synthesis of Titania-Supported Platinum Catalyst: The Effect of pH on Morphology Control and Valence State during Photodeposition, *Langmuir* **2004**, *20*, 9329-9334.
- [48] W. D. Xiao, Q. Lin, Y. Ji, Z. D. Jiang, Effects of Precursors on Preparation of Pd/ $\gamma$ -alumina Catalyst for Synthesis of Dimethyl Oxalate, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 7950-7954.
- [49] C. R. Apesteguia, A. F. Trasarti, A. J. Marchi, Design of catalyst systems for the one-pot synthesis of menthols from citral, *J. Catal.* **2007**, *247*, 155-165.
- [50] F. Klasovsky, J. Hohmeyer, A. Brückner, M. Bonifer, J. Arras, M. Steffan, M. Lucas, J. Radnik, C. Roth, P. Claus, Catalytic and Mechanistic Investigation of Polyaniline Supported PtO<sub>2</sub> Nanoparticles: A Combined in situ/operando EPR, DRIFTS, and EXAFS Study, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19555-19559.
- [51] D. W. Goodman, Catalytically active Au on Titania: "yet another example of a strong metal support interaction (SMSI)?", *Catal. Lett.* **2005**, *99*, 1-4.
- [52] Reportlinker Europe - Chemicals Industry, World Activated Carbon Market, <http://www.reportlinker.com/p090587/World-Activated-Carbon-Market.html>, **2009**.

- [53] L. R. Radovic, C. Sudhakar, Carbon as a Catalyst Support: Production, Properties and Applications in *Introduction to Carbon Technologies* (H. Marsh, E. A. Heintz, F. Rodrigues-Reinoso, Hrsg.), University of Alicante, Secretariado de Publicaciones, Alicante, **1997**, 103-165.
- [54] J. Pietsch, E. Auer, A. Freund, T. Tacke, Carbons as supports for industrial precious metal catalysts, *Appl. Catal. A: General* **1998**, *173*, 259-271.
- [55] A. Gedanken, B. Chefetz, L. Sominski, M. Pinchas, T. Ginsburg, S. Elmachliy, E. Tel-Or, New Approach for the Removal of Metal Ions from Water: Adsorption onto Aquatic Plants and Microwave Reaction for the Fabrication of Nanometals, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15179-15181.
- [56] B. Kuznetsov, Carbon supports from natural organic materials and carbon-supported palladium catalysts, *Kinet. Catal.* **2007**, *48*, 573-580.
- [57] M. Kosmulski, *Chemical properties of material surfaces*, Marcel Dekker, **2001**.
- [58] T. M. Gubarevich, O. F. Turitsyna, L. I. Poleva, A. V. Tyshetskaya, Active hydrogen on the surface of ultradispersed carbon, *Zh. Prikl. Khim. (S.-Peterburg)* **1992**, *65*, 1269-73.
- [59] H. P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon* **2002**, *40*, 145-149.
- [60] J. L. G. de la Fuente, S. Rojas, M. V. Martínez-Huerta, P. Terreros, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, Functionalization of carbon support and its influence on the electrocatalytic behaviour of Pt/C in H<sub>2</sub> and CO electrooxidation, *Carbon* **2006**, *44*, 1919-1929.
- [61] S. D. Lin, Y.-H. Hsu, P.-H. Jen, J.-F. Lee, Probing Pd-carbon interaction in Pd/C catalysts by EXAFS, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *238*, 88-95.
- [62] P. Simonov, S. Troitskii, V. Likholobov, Preparation of the Pd/C catalysts: A molecular-level study of active site formation, *Kinet. Catal.* **2000**, *41*, 255-269.
- [63] P. Simonov, V. Likholobov, Physicochemical aspects of preparation of carbon supported noble metal catalysts in *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces* (A. Wieckowski, E. Savinova, C. Vayenas, Hrsg.), Marcel Dekker, New York, **2003**, .
- [64] B. Bachiller-Baeza, E. Asedegbega-Nieto, D. G. Kuvshinov, F. R. García-García, E. Chukanov, G. G. Kuvshinov, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Effect of the carbon support nano-structures on the performance of Ru catalysts in the hydrogenation of paracetamol, *Carbon* **2008**, *46*, 1046-1052.

- [65] L. Li, Z. H. Zhu, Z. F. Yan, G. Q. Lu, L. Rintoul, Catalytic ammonia decomposition over Ru/carbon catalysts: The importance of the structure of carbon support, *Appl. Catal. A: General* **2007**, 320, 166-172.
- [66] P. Trens, A. Cabiacc, T. Cacciaguerra, R. Durand, G. Delahay, A. Medevielle, D. Plée, B. Coq, Influence of textural properties of activated carbons on Pd/carbon catalysts synthesis for cinnamaldehyde hydrogenation, *Appl. Catal. A* **2008**, 340, 229-235.
- [67] M. Gurrath, T. Kuretzky, H. P. Boehm, L. B. Okhlopko, A. S. Lisitsyn, V. A. Likhobov, Palladium catalysts on activated carbon supports: Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface, *Carbon* **2000**, 38, 1241-1255.
- [68] B. Coq, J. Marc Planeix, V. Brotons, Fullerene-based materials as new support media in heterogeneous catalysis by metals, *Appl. Catal. A: General* **1998**, 173, 175-183.
- [69] g. Mastalir, Z. Király, M. Benkő, I. Dékány, Graphite Oxide as a Novel Host Material of Catalytically Active Pd Nanoparticles, *Catal. Lett.* **2008**, 124, 34-38.
- [70] I. Obraztsova, N. Eremenko, Y. Velyakina, Reaction kinetics of nitrobenzene hydrogenation on a palladium catalyst supported on nanodiamonds, *Kin. Catal.* **2008**, 49, 401-406.
- [71] K. P. De Jong, J. W. Geus, Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2000**, 42, 481 - 510.
- [72] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Appl. Catal. A: General* **2003**, 253, 337-358.
- [73] J. P. Brunelle, Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 1211-1229.
- [74] J. R. Regalbuto, W. A. Spieker, A fundamental model of platinum impregnation onto alumina, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 3491-3504.
- [75] J. R. Regalbuto, W. A. Spieker, J. Liu, X. Hao, J. T. Miller, A. J. Kropf, An EXAFS study of the coordination chemistry of hydrogen hexachloroplatinate (IV): 2. Speciation of complexes adsorbed onto alumina, *Appl. Catal. A: General* **2003**, 243, 53-66.
- [76] J. R. Regalbuto, X. Hao, L. Quach, J. Korah, W. A. Spieker, The control of platinum impregnation by PZC alteration of oxides and carbon, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 219, 97-107.
- [77] J. R. Regalbuto, L. D'Souza, L. Jiao, J. T. Miller, A. J. Kropf, Preparation of silica- and carbon-supported cobalt by electrostatic adsorption of Co(III) hexaammines, *J. Catal.* **2007**, 248, 165-174.

- [78] G. A. Somorjai, S. M. Humphrey, M. E. Grass, S. E. Habas, K. Niesz, T. D. Tilley, Rhodium Nanoparticles from Cluster Seeds: Control of Size and Shape by Precursor Addition Rate, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 785-790.
- [79] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893-3946.
- [80] A. Campion, P. Kambhampati, Surface-enhanced Raman scattering, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 241-250.
- [81] M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, M. Takata, Nanosize Effects on Hydrogen Storage in Palladium, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3294-3299.
- [82] J. D. Aiken, R. G. Finke, A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *145*, 1-44.
- [83] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, Nanopartikel als regenerierbare Katalysatoren: an der Nahtstelle zwischen homogener und heterogener Katalyse, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062-8083.
- [84] L. Guzzi, G. Petö, A. Beck, Z. Pászti, Electronic Structure and Catalytic Properties of Transition Metal Nanoparticles: The Effect of Size Reduction, *Top. Catal.* **2004**, *29*, 129-138.
- [85] P. Claus, A. Brückner, C. Mohr, H. Hofmeister, Supported Gold Nanoparticles from Quantum Dot to Mesoscopic Size Scale: Effect of Electronic and Structural Properties on Catalytic Hydrogenation of Conjugated Functional Groups, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11430-11439.
- [86] J. Thomas, P. Edwards, Fein verteiltes Gold - Faradays Beitrag zu den heutigen Nanowissenschaften, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5576-5582.
- [87] T. Graham, Liquid Diffusion Applied to Analysis, *Philos. Trans. Royal Soc. London* **1861**, *151*, 183-224.
- [88] J. R. Glauber, *Des Teutschlandts Wohlfahrt. Vierdter Theil. Darinnen neben Bereitung guter kräftigen metallischen medicinalischen Confecturen, auch güldische Geträncke zu bereyten gelehrt wird. Sambt beygefügetem Tractätlein, oder Bekanntmachung meines Laboratorii*, 1, bey Iohann Iansson, Zu Ambsterdam, **1659**.
- [89] L. B. Hunt, The True Story of Purple of Cassius, *Gold Bull.* **1976**, *9*, 134-139.
- [90] J. Bradley, The chemistry of transition metal colloids in *Clusters and Colloids: From Theory to Applications* (G. Schmid, Hrsg.), VCH, Weinheim, New York, **1994**, 459-542.

- [91] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, The nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Faraday Discuss* **1951**, No. 11, 55-75.
- [92] M. Brust, A. Walker, D. Bethell, D. Schiffrin, R. Whyman, Synthesis of Thiol-derivatized gold nanoparticles in a thin layer liquid-liquid system, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801-802.
- [93] D. Astruc, Transition-metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State-of-the Art in *Nanoparticles and Catalysis* (D. Astruc, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 1-48.
- [94] H. Bönemann, R. Richards, Nanoscopic Metal Particles - Synthetic Methods and Potential Applications, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2001, 2455-2480.
- [95] M. El-Sayed, R. Narayanan, Some Aspects of Colloidal Nanoparticle Stability, Catalytic Activity, and Recycling Potential, *Top. Catal.* **2008**, 47, 15-21.
- [96] R. G. Finke, E. E. Finney, Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 317, 351-374.
- [97] M. T. Reetz, Size-selective Synthesis of Nanostructured Metal and Metal Oxide Colloids and Their Use as Catalysts in *Nanoparticles and Catalysis* (D. Astruc, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 253-277.
- [98] G. Schmid, B. Corain, Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 3081-3098.
- [99] G. Somorjai, F. Tao, J. Park, The Nanoscience Revolution: Merging of Colloid Science, Catalysis and Nanoelectronics, *Top. Catal.* **2008**, 47, 1-14.
- [100] N. Toshima, Y. Shiraishi, T. Teranishi, M. Miyake, T. Tominaga, H. Watanabe, W. Bri-joux, H. Bönemann, G. Schmid, Various ligand-stabilized metal nanoclusters as homogeneous and heterogeneous catalysts in the liquid phase, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 178-196.
- [101] H. Yang, X. Z. Lin, A. D. Terepka, Synthesis of Silver Nanoparticles in a Continuous Flow Tubular Microreactor, *Nano. Lett.* **2004**, 4, 2227-2232.
- [102] C. Wu, T. Zeng, Size-Tunable Synthesis of Metallic Nanoparticles in a Continuous and Steady-Flow Reactor, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 123-125.
- [103] J. Köhler, M. Held, U. Hübner, J. Wagner, Formation of Au/Ag Nanoparticles in a Two Step Micro Flow-Through Process, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, 30, 347-354.

- [104] H. Gleiter, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta Mater.* **2000**, *48*, 1-29.
- [105] G. Schmid, Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709-1727.
- [106] R. G. Finke, C. Besson, E. E. Finney, Nanocluster Nucleation, Growth, and Then Agglomeration Kinetic and Mechanistic Studies: A More General, Four-Step Mechanism Involving Double Autocatalysis, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4925-4938.
- [107] H.-D. Dörfler, Dispersionskolloide in *Grenzflächen und kolloid-dispese Systeme* Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Mailand, Paris, Tokio, **2002**, 557-602.
- [108] L. D. Rampino, F. F. Nord, Preparation of Palladium and Platinum Synthetic High Polymer Catalysts and the Relationship between Particle Size and Rate of Hydrogenation, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2745-2749.
- [109] H. Hirai, H. Chawanya, N. Toshima, Selective hydrogenation of cyclooctadienes using colloidal palladium in poly(N-vinyl-2-pyrrolidinone), *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 682-687.
- [110] H. Sajiki, S. Mori, T. Ohkubo, T. Ikawa, A. Kume, T. Maegawa, Y. Monguchi, Partial Hydrogenation of Alkynesto cis-Olefins by Using a Novel Pd<sup>0</sup>-Polyethyleneimine Catalyst, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5109-5111.
- [111] A. D. Pomogailo, V. N. Kestelman, Principles and Mechanisms of Nanoparticle Stabilization by Polymers in *Metallopolymer Nanocomposites* Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2005**, *81*, 65-113.
- [112] L. Lu, J. Xin, W. Du, Z. Rong, Y. Wang, Method for preparing supported nanometer Pd/C catalyst from colloid solution (Dalian University of Technology), CN 1966144, **23.05.2007**.
- [113] H. Hirai, N. Toshima, Y. Nakao, Colloidal solutions of noble metals in methanol JP 53109879, **26.09.1978**.
- [114] H. Hirai, Formation and Catalytic Functionality of Synthetic Polymer-Noble Metal Colloid, *J. Macromol. Sci. A* **1979**, *13*, 633 - 649.
- [115] W. Reppe, C. Schuster, A. Hartmann, Polymeric N-vinyl lactams and process of producing the same I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, US 2265450, **09.12.1941**.
- [116] Y. Shimasaki, H. Yano, H. Sugiura, H. Kambe, Development of a New Production Process for N-Vinyl-2-pyrrolidone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 449-459.

- [117] W. W. Yu, H. Liu, Singular modification effects of metal cations and metal complex ions on the catalytic properties of metal colloidal nanocatalysts, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2006**, *243*, 120-141.
- [118] H. Liu, X. Yan, K. Y. Liew, Size control of polymer-stabilized ruthenium nanoparticles by polyol reduction, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3387-3391.
- [119] J. S. Bradley, J. Le Bars, U. Specht, D. G. Blackmond, A Catalytic Probe of the Surface of Colloidal Palladium Particles Using Heck Coupling Reactions, *Langmuir* **1999**, *15*, 7621-7625.
- [120] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, Preparation of Colloidal Transition Metals in Polymers by Reduction with Alcohols or Ethers, *J. Macromol. Sci. A* **1979**, *13*, 727 - 750.
- [121] H. Hirai, H. Wakabayashi, M. Komiyama, Polymer-protected copper colloids as catalysts for selective hydration of acrylonitrile, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1047-1050.
- [122] H. Hirai, N. Yakura, Y. Seta, S. Hodoshima, Characterization of palladium nanoparticles protected with polymer as hydrogenation catalyst, *React. Funct. Polym.* **1998**, *37*, 121-131.
- [123] H. Liu, W. Yu, M. Liu, J. Zheng, Preparation of Polymer-Stabilized Noble Metal Colloids, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *210*, 218-221.
- [124] D. Cazorla-Amoros, S. Dominguez-Dominguez, A. Berenguer-Murcia, B. K. Pradhan, A. Linares-Solano, Semihydrogenation of Phenylacetylene Catalyzed by Palladium Nanoparticles Supported on Carbon Materials, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3827-3834.
- [125] H. Ma, W. Pan, X. Zhang, J. Zhang, Electrochemical Synthesis, Voltammetric Behavior, and Electrocatalytic Activity of Pd Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2456-2461.
- [126] M. Niederberger, G. Garnweitner, Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7282-7302.
- [127] M. Niederberger, G. Garnweitner, J. Buha, J. Polleux, J. Ba, N. Pinna, Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: Review and indium oxide as case study for the dependence of particle morphology on precursors and solvents, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *40*, 259-266.
- [128] M. Niederberger, Nonaqueous Sol-Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 793-800.
- [129] N. Pinna, M. Niederberger, Tensidfreie nichtwässrige Synthese von Metalloxid-Nanostrukturen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5372-5385.

- [130] T. Hyeon, J. Park, J. J. Soon, G. Kwon, Y. Jang, Synthese monodisperser sphärischer Nanokristalle, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714-4745.
- [131] Y.-w. Jun, J.-s. Choi, J. Cheon, Formkontrolle von Halbleiter- und Metalloxid-Nanokristallen durch nichthydrolytische Kolloidverfahren, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3492-3517.
- [132] G. Oskam, Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *37*, 161-164.
- [133] J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen et al., A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.
- [134] P. Claus, F. Klasovsky, Biomimetic catalyst preparation with carbohydrates: The carbohydrate-sol-gel (CHSG) process, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2006**, *162*, 21-28.
- [135] Y. Chen, J. Cao, M. Zheng, X. Ke, H. Ji, J. Liu, G. Ji, Novel Synthesis of Nanoporous Nickel Oxide and Nickel Nanoparticles/Amorphous Carbon Composites Using Soluble Starch as the Template, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 700.
- [136] A. Baiker, D. G. Duff, T. Mallat, M. Schneider, Catalysts derived from polymer-stabilised colloidal platinum: Effects of support and calcination on the catalytic behaviour in hydrogenation, *Appl. Catal. A: General* **1995**, *133*, 133-148.
- [137] J. S. Bradley, J. U. Köhler, A Kinetic Probe of the Effect of a Stabilizing Polymer on a Colloidal Catalyst: Accelerated Enantioselective Hydrogenation of Ethyl Pyruvate Catalyzed by Poly(vinylpyrrolidone)-Stabilized Platinum Colloids, *Langmuir* **1998**, *14*, 2730-2735.
- [138] J. S. Bradley, C. Lange, D. De Caro, A. Gamez, S. Storck, W. F. Maier, Polymer-Induced Selectivity Enhancement in the Hydrogenation of 2-Hexyne Catalyzed by Poly(vinylpyrrolidone)-Stabilized Platinum Colloids in an Amorphous Mixed Metal Oxide Support, *Langmuir* **1999**, *15*, 5333-5338.
- [139] P. J. Dyson, C. Zhao, W. Gan, X. Fan, Z. Cai, Y. Kou, Aqueous-phase biphasic dehydroaromatization of bio-derived limonene into p-cymene by soluble Pd nanocluster catalysts, *J. Catal.* **2008**, *254*, 244-250.
- [140] D. De Vos, P. Mertens, J. Wahlen, X. Ye, H. Poelman, Chemoselective C=O Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated Carbonyl Compounds over Quasihomogeneous and Heterogeneous Nano-Au<sup>0</sup> Catalysts Promoted by Lewis Acidity, *Catal. Lett.* **2007**, *118*, 15-21.



- [141] D. E. De Vos, P. G. N. Mertens, F. Cuypers, P. Vandezande, X. Ye, F. Verpoort, I. F. J. Vankelecom, Ag<sub>0</sub> and Co<sub>0</sub> nanocolloids as recyclable quasihomogeneous metal catalysts for the hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes to allylic alcohol fragrances, *Appl. Catal. A: General* **2007**, 325, 130-139.
- [142] G. G. Couto, J. J. Klein, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, A. J. A. de Oliveira, A. J. G. Zarbin, Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 311, 461-468.
- [143] R. E. Schaak, N. H. Chou, X. Ke, P. Schiffer, Room-Temperature Chemical Synthesis of Shape-Controlled Indium Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8140-8141.
- [144] R. Choukroun, C. Bergounhou, C. Blandy, P. Lecante, C. Lorbera, J.-L. Pellegatta, Catalytic evidence of the core/shell structure of bimetallic Pd/Rh colloids, *New J. Chem.* **2007**, 31, 218-223.
- [145] B. Eichhorn, S. Zhou, B. Varughese, G. Jackson, K. McIlwrath, Pt-Cu Core-Shell and Alloy Nanoparticles for Heterogeneous NO<sub>x</sub> Reduction: Anomalous Stability and Reactivity of a Core-Shell Nanostructure, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4615-4619.
- [146] W. Cai, C. Li, Y. Li, J. Hu, P. Liu, Ultrasonically Induced Au Nanoprisms and Their Size Manipulation Based on Aging, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 1546-1552.
- [147] N. Enomoto, J.-H. Lee, K. Kamada, J. Hojo, Morphology-selective synthesis of polyhedral gold nanoparticles: What factors control the size and morphology of gold nanoparticles in a wet-chemical process, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 316, 887-892.
- [148] M. A. El-Sayed, M. A. Mahmoud, C. E. Tabor, Y. Ding, Z. L. Wang, A New Catalytically Active Colloidal Platinum Nanocatalyst: The Multiarmed Nanostar Single Crystal, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4590-4591.
- [149] N. Toshima, Y. Shiraishi, M. Nakayama, E. Takagi, T. Tominaga, Effect of quantity of polymer on catalysis and superstructure size of polymer-protected Pt nanoclusters, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300-302, 964-969.
- [150] J. G. Chen, J. R. McCormick, B. Zhao, S. A. Rykov, H. Wang, Thermal Stability of Flame-Synthesized Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17398-17402.
- [151] A. S. Gurav, T. C. Pluym, T. T. Kodas, S. E. Pratsinis, Grain Growth and Densification in Palladium Oxide Particles during Spray Pyrolysis, *Chem. Eng. Commun.* **1996**, 151, 211 - 226.

- [152] J. Blanco Alvarez, P. Avila Garcia, C. Chacon Larios, J. M. Ramos Jimenez, Method for the preparation of metal or metal oxide catalysts that are supported on porous materials (Consejo Superior De Investigaciones Cientificas), WO 2007057496, **24.05.2007**.
- [153] E. Matijevic, Preparation and properties of monodispersed colloidal metal hydrous oxides, *Pure. Appl. Chem.* **1978**, 50, 1193-1210.
- [154] J. P. Jolivet, L. Vayssieres, C. Chaneac, E. Tronc, Size Tailoring of Magnetite Particles Formed by Aqueous Precipitation: An Example of Thermodynamic Stability of Nanometric Oxide Particles, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 205, 205-212.
- [155] Y. C. Cao, H. Wu, Y. Yang, Synthesis of Colloidal Uranium-Dioxide Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16522-16523.
- [156] J.-S. Chen, Q. Wang, G.-D. Li, S. Xu, J.-X. Li, Synthesis of uranium oxide nanoparticles and their catalytic performance for benzyl alcohol conversion to benzaldehyde, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1146-1152.
- [157] C. Feldmann, H.-O. Jungk, Polyol-vermittelte Präparation nanoskaliger Oxidpartikel, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 372-374.
- [158] S. Chen, C. Chen, D. Chen, X. Jiao, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystals with a Tunable Size in the Range of 4-10 nm: One-Step Synthesis, Characterization, and Optical Properties, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 18039-18043.
- [159] T. Pal, S. Jana, S. Basu, S. Pande, S. K. Ghosh, Shape-Selective Synthesis, Magnetic Properties, and Catalytic Activity of Single Crystalline  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 16272-16277.
- [160] C. N. R. Rao, K. Biswas, Metallic ReO<sub>3</sub> Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 842-845.
- [161] D. Chen, T. He, X. Jiao, Y. Wang, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoboxes: Surfactant-Templated Fabrication and Microstructure Characterization, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1078-1082.
- [162] L. Gao, R. Yang, Synthesis of single-crystal  $\gamma$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanodisks and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-NaOH-NH<sub>3</sub> \* H<sub>2</sub>O system, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 297, 134-137.
- [163] H. Yang, J. Ouyang, A. Tang, Single Step Synthesis of High-Purity CoO Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 8006-8013.
- [164] C. Herard, P. Bowen, J. Lemaitre, J. Dutta, Chemical synthesis and characterization of nano-crystalline palladium oxide, *Nanostruct. Mater.* **1995**, 6, 313-316.

- [165] A. Henglein, C. Lume-Pereira, S. Baral, E. Janata, Chemistry of colloidal manganese dioxide. 1. Mechanism of reduction by an organic radical (a radiation chemical study), *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5772-5778.
- [166] J. E. McEvoy, H. Shalit, Supported palladium catalysts (Air Products and Chemicals, Inc.), US 3271327, **06.09.1966**.
- [167] B. Didillon, E. Merlen, T. Pages, D. Uzio, From colloidal particles to supported catalysts: a comprehensive study of palladium oxide hydrosols deposited on alumina, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 118, 41-54.
- [168] R. Adams, V. Voorhees, The use of the oxides of platinum for the catalytic reduction of organic compounds, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 1397-1405.
- [169] L. B. Hunt, The Story of Adams' Catalyst, *Platinum Met. Rev.* **1962**, 6, 150-152.
- [170] R. Adams, W. Tuley, The reduction of cinnamic aldehyde to cinnamyl alcohol in the presence of platinum-oxide platinum black and promoters. XI., *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47, 3061-3068.
- [171] R. Adams, F. L. Cohen, O. W. Rees, The Reduction of Aromatic Nitro Compounds to Amines With Hydrogen and Platinum-Oxide Platinum Black as a Catalyst. XIV, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 1093-1099.
- [172] R. Adams, V. Voorhees, R. L. Shriner, Platinum catalyst for reductions, *Org. Synth.* **1928**, 8, 92.
- [173] V. L. Frampton, J. D. Edwards, H. R. Henze, The Preparation of a Platinum Oxide Catalyst of Reproducible Activity, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4432-4434.
- [174] D. Cahen, J. A. Ibers, Platinum bronzes : III. A reinvestigation of the composition of Adams' catalyst (1), *J. Catal.* **1973**, 31, 369-371.
- [175] H. L. Grube, The Platinum Metals in *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (G. Bauer, Hrsg.), Academic Press, New York, London, **1965**, 2, .
- [176] L. Wöhler, Die Oxyde des Platins, *Zeitschr. Anorg. Chem.* **1904**, 40, 423-464.
- [177] E. Pietsch, Platin. System-Nr. 68. Teil C - Lief.1-3. Verbindungen bis Platin und Wismut. Verbind. bis Platin und Caesium. Verbind. bis Platin u. Iridium. in *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* (G.-I. f. A. C. d. M.-P.-G. z. F. d. Wissenschaften, Hrsg.), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, **1940**, .
- [178] L. Cao, Y.-M. Tsou, E. De Castro, G. N. Martelli, Platinum catalysts from in situ formed platinum dioxide (De Nora Elettrodi S.p.A.), US 2005227862, **13.10.2005**.

- [179] S. C. Stinson, *Chem. Eng. News* **1982**, 60, 26-28.
- [180] L. Wöhler, A. Spengel, Rotes Platin als Analogon des Cassius'schen Goldpurpurs, *Coll. Polym. Sci* **1910**, 7, 243-249.
- [181] A. Skita, W. A. Meyer, Über die Herstellung und Anwendung kolloider Platinmetalle. Katalytische Hydrierung ungesättigter Stoffe. VII, *Chem. Ber.* **1912**, 45, 3579-3589.
- [182] C. Amberger, Organosole der Hydroxyde des zweiwertigen Platins und Palladiums, II, *Coll. Polym. Sci* **1913**, 13, 313-317.
- [183] Anonymus, Verfahren zur Darstellung von Platin, Osmium bewz. Palladium in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten (Kalle & Co.), DE 157172, **10.03.1905**.
- [184] Anonymus, Verfahren zur Darstellung von die Hydroxyde der Platinmetalle in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten (Kalle & Co. AG), DE 248525, **24.06.1912**.
- [185] Anonymus, Verfahren zur Darstellung anorganischer Kolloide enthaltender Salbenpräparate (Kalle & Co. AG), DE268311, **12.12.1913**.
- [186] Anonymus, Verfahren nach Patent 248525 zur Darstellung der kolloidalen Tetrahydroxyde des Osmiums und Rutheniums und dieser kolloidalen Metalle selbst. (Kalle & Co. AG), DE 280365, **12.11.1914**.
- [187] Anonymus, Verfahren zur Darstellung anorganischer Kolloide enthaltender Salbenpräparate (Kalle & Co. AG), DE 289620, **08.01.1916**.
- [188] B. D. Fahlman, V. Juttukonda, R. L. Paddock, J. E. Raymond, D. Denomme, A. E. Richardson, L. E. Slusher, Facile Synthesis of Tin Oxide Nanoparticles Stabilized by Dendritic Polymers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 420-421.
- [189] T. He, L. Xiong, Synthesis and Characterization of Ultrafine Tungsten and Tungsten Oxide Nanoparticles by a Reverse Microemulsion-Mediated Method, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2211-2218.
- [190] A. Claerbout, J. B. Nagy, Preparation of Monodisperse Colloidal Pt-ReO<sub>2</sub> Particles using Microemulsions in *Studies in Surface Science and Catalysis* (P. A. J. P. G. G. Poncet, B. Delmon, Hrsg.), Elsevier, **1991**, 63, 705-716.
- [191] M. M. Husein, N. N. Nassar, Effect of microemulsion variables on copper oxide nanoparticle uptake by AOT microemulsions, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 316, 442-450.
- [192] N. Moumen, M. P. Pileni, New Syntheses of Cobalt Ferrite Particles in the Range 5 nm: Comparison of the Magnetic Properties of the Nanosized Particles in Dispersed Fluid or in Powder Form, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1128-1134.

- [193] M. P. Pileni, N. Feltin, New Technique for Synthesizing Iron Ferrite Magnetic Nano-sized Particles, *Langmuir* **1997**, *13*, 3927-3933.
- [194] H. Chen, J. Zhang, X. Wang, S. Gao, M. Zhang, Y. Ma, Q. Dai, D. Li, S. Kan, G. Zou, The effect of the size of raw  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  precipitation on the crystal structure and PL properties of  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ , *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *297*, 130-133.
- [195] M. T. Reetz, S. A. Quaiser, M. Winter, J. A. Becker, R. Schäfer, U. Stimming, A. Marmann, R. Vogel, T. Konno, Nanostrukturierte Metalloxidcluster durch Luftoxidation von stabilisierten Metallclustern, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2228-2230.
- [196] A. Harriman, I. J. Pickering, J. M. Thomas, P. A. Christensen, Metal oxides as heterogeneous catalysts for oxygen evolution under photochemical conditions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 2795 - 2806.
- [197] J. M. Fisher, Platinum group metal oxide sols for catalysts (Johnson Matthey Public Limited Company; Thompsett, David)., WO 2005123255, **29.12.2005**.
- [198] M. Krein, PhD Thesis, Ruhr-Universität, **2002**.
- [199] J. Ge, Y. Hu, M. Biasini, C. Dong, J. Guo, W. Beyermann, Y. Yin, One-Step Synthesis of Highly Water-Soluble Magnetite Colloidal Nanocrystals, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7153-7161.
- [200] C. Gerardin, F. Bouyer, N. Sanson, M. Destarac, Hydrophilic block copolymer-directed growth of lanthanum hydroxide nanoparticles, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 399-408.
- [201] D. Tao, F. Wei, New procedure towards size-homogeneous and well-dispersed nickel oxide nanoparticles of 30 nm, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 3226-3228.
- [202] Y. Xia, Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z. Y. Li, Poly(vinyl pyrrolidone): A Dual Functional Reductant and Stabilizer for the Facile Synthesis of Noble Metal Nanoplates in Aqueous Solutions, *Langmuir* **2006**, *22*, 8563-8570.
- [203] A. Gedanken, S. B.-D. Makhluף, R. Arnon, C. R. Patra, D. Mukhopadhyay, P. Mukherjee, H. Breitbart, Labeling of Sperm Cells via the Spontaneous Penetration of  $\text{Eu}^{3+}$  Ions as Nanoparticles Complexed with PVA or PVP, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12801-12807.
- [204] H. Y. Lee, N. H. Lim, J. A. Seo, S. H. Yuk, B. K. Kwak, G. Khang, H. B. Lee, S. H. Cho, Preparation and magnetic resonance imaging effect of polyvinylpyrrolidone-coated iron oxide nanoparticles, *J. Biomed. Mat. Res. B* **2006**, *79B*, 142-150.
- [205] D. D. Sarma, R. Viswanatha, Study of the Growth of Capped ZnO Nanocrystals: A Route to Rational Synthesis, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 180-186.

- [206] Y. Watanabe, Colloidal platinum suspension JP 49014448, **08.04.1974**.
- [207] H. Liu, B. He, Y. Ha, K. Wang, K. Y. Liew, Size control synthesis of polymer-stabilized water-soluble platinum oxide nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308*, 105-111.
- [208] T. Huang, K. Wang, H. Liu, Y. Zhao, H. Liu, C. Sun, Size control synthesis of palladium oxide nanoparticles by microwave irradiation, *Coll. Surf. A: Physicochem. Aspects* **2008**, *325*, 21-25.
- [209] M. Lopez, PhD Thesis, Ruhr-Universität, **2001**.
- [210] D. Kohl, Function and applications of gas sensors, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2001**, R125.
- [211] M.-C. Jeong, C. H. Pyun, I.-H. Yeo, Voltammetric Studies on the Palladium Oxides in Alkaline Media, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1986-1989.
- [212] T. Pillo, R. Zimmermann, P. Steiner, S. Hufner, The electronic structure of PdO found by photoemission (UPS and XPS) and inverse photoemission (BIS), *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, 3987.
- [213] S. A. Klopčič, V. D. Moravec, C. C. Jarrold, Photoelectron spectrum of PdO<sup>-</sup>, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 10216-10217.
- [214] J. C. Bertolini, M. Brun, A. Berthet, XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, *104*, 55-60.
- [215] R. Knibbe, K. Nogita, J. Drennan, T. Noguchi, K. Tatenuma, P. Liu, F. Arai, E. Yashima, M. Nishiwaki, S. Kato, Ultrahigh Electron Emissive Carbon Nanotubes with Nano-sized RuO<sub>2</sub> Particles Deposition, *J. Nanopart. Res.* **2007**, *9*, 1201-1204.
- [216] W. P. Griffith, Osmium Tetroxide and Its Applications, *Platinum Met. Rev.* **1974**, *18*, 94-96.
- [217] J. M. Bakke, A. E. Froehaug, Ruthenium tetroxide mediated reactions: the mechanisms of oxidations of hydrocarbons and ethers, *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, *9*, 310-318.
- [218] D. Sica, Oxidation of organic compounds by ruthenium tetroxide, *Recent Res. Dev. Org. Chem.* **2003**, *7*, 105-127.
- [219] U. Sundermeier, C. Doebl, M. Beller, Recent developments in the osmium-catalyzed dihydroxylation of olefins, *Mod. Oxid. Methods* **2004**, 1-20.
- [220] D. Musumeci, D. Sica, F. Zollo, Synthesis of polyoxygenated steroids with transition metal-based oxidants: methyltrioxorhenium-hydrogen peroxide system, ruthenium tetroxide, osmium tetroxide and potassium permanganate, *Curr. Org. Synth.* **2005**, *2*, 1-20.

- [221] B. Plietker, Selectivity versus reactivity - recent advances in RuO<sub>4</sub>-catalyzed oxidations, *Synthesis* **2005**, 2453-2472.
- [222] G. J. Bernfeld, A. J. Bird, R. I. Edwards, H. Köpf, P. Köpf-Maier, C. J. Raub, W. A. M. te Riele, F. Simon, W. Westwood, Platinum. System No 68. Supplement Volume A1: Technology of Platinum Group Metals in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry* (G.-I. f. A. C. d. M.-P.-G. z. F. d. Wissenschaften, Hrsg.), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, **1986**, .
- [223] G. C. Bond, Ruthenium-Platinum Oxide Catalysts, *Platinum Met. Rev.* **1965**, 9, 12-13.
- [224] G. C. Bond, Mixed Platinum Metal Oxide Catalysts, *Platinum Met. Rev.* **1966**, 10, 10-13.
- [225] G. C. Bond, D. E. Webster, Mixed metal catalysts in catalytic hydrogenation, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1969**, 158, 540-59.
- [226] G. C. Bond, Ruthenium-Platinum Oxide Catalysts for Hydrogenation Reactions, *Platinum Met. Rev.* **1969**, 13, 57-60.
- [227] M. Bäumer, Y. Borchert, P. Sonstrom, M. Wilhelm, H. Borchert, Nanostructured Praseodymium Oxide: Preparation, Structure, and Catalytic Properties, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 3054-3063.
- [228] G. B. Hoflund, S.-H. Oh, Low-temperature catalytic carbon monoxide oxidation over hydrous and anhydrous palladium oxide powders, *J. Catal.* **2007**, 245, 35-44.
- [229] R. J. Farrauto, M. C. Hobson, T. Kennelly, E. M. Waterman, Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane, *Appl. Catal. A: General* **1992**, 81, 227-237.
- [230] S. T. Brandao, L. M. T. Simplicio, E. A. Sales, L. Lietti, F. Bozon-Verduraz, Methane combustion over PdO-alumina catalysts: The effect of palladium precursors, *Appl. Catal. B: Environmental* **2006**, 63, 9-14.
- [231] Y. Ozawa, Y. Tochihara, M. Nagai, S. Omi, PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in catalytic combustion of methane: stabilization and deactivation, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 671-677.
- [232] K. Eguchi, H. Arai, Low temperature oxidation of methane over Pd-based catalysts—effect of support oxide on the combustion activity, *Appl. Catal. A: General* **2001**, 222, 359-367.
- [233] L.-f. Yang, C.-k. Shi, X.-e. He, J.-x. Cai, Catalytic combustion of methane over PdO supported on Mg-modified alumina, *Appl. Catal. B: Environmental* **2002**, 38, 117-125.

- [234] L. Ma, M.-F. Luo, L.-F. Han, S.-Y. Chen, CO and Methane Oxidation Over  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  Mixed Oxide Supported PdO Catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, 70, 357-362.
- [235] D. Ciuparu, E. Altman, L. Pfefferle, Contributions of Lattice Oxygen in Methane Combustion over PdO-Based Catalysts, *J. Catal.* **2001**, 203, 64-74.
- [236] L. Pfefferle, D. Ciuparu, Support and water effects on palladium based methane combustion catalysts, *Appl. Catal. A: General* **2001**, 209, 415-428.
- [237] B. Wen, Q. Sun, W. M. H. Sachtler, Function of  $\text{Pd}^0_n$  Clusters,  $\text{Pd}^{2+}$ (oxo-) Ions, and PdO Clusters in the Catalytic Reduction of NO with Methane over Pd/MFI Catalysts, *J. Catal.* **2001**, 204, 314-323.
- [238] T. L. Stuchinskaya, I. V. Kozhevnikov, Liquid-phase oxidation of alcohols with oxygen catalysed by modified palladium(II) oxide, *Catal. Commun.* **2003**, 4, 417-422.
- [239] A. P. Dunlop, Furoic acid and furoic acid salts (Quaker Oats Co.), US 2407066, **29.06.1942**.
- [240] H. Kinza, G. Alscher, Verfahren zur Herstellung von Malonsäure DD 107257, **11.09.1973**.
- [241] N. Mizuno, J. Kim, K. Yamaguchi, Heterogeneously Catalyzed Efficient Oxygenation of Primary Amines to Amides by a Supported Ruthenium Hydroxide Catalyst, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9389-9391.
- [242] N. Mizuno, K. Yamaguchi, Selective aerobic oxidations by supported ruthenium hydroxide catalysts, *Catal. Today* **2008**, 132, 18-26.
- [243] E. Iglesia, B.-Z. Zhan,  $\text{RuO}_2$  Clusters within LTA Zeolite Cages: Consequences of Encapsulation on Catalytic Reactivity and Selectivity, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3771-3774.
- [244] J. D. Grunwaldt, M. Caravati, A. Baiker, Oxidic or Metallic Palladium: Which Is the Active Phase in Pd-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation?, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25586-25589.
- [245] V. R. Choudhary, P. Jana, Direct oxidation of  $\text{H}_2$  to  $\text{H}_2\text{O}_2$  over different supported PdO catalysts in aqueous acidic medium: Influence of the reduction, calcination temperature and support of the catalyst on its net  $\text{H}_2\text{O}_2$  formation activity, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1624-1629.
- [246] V. R. Choudhary, C. Samanta, T. V. Choudhary, Direct oxidation of  $\text{H}_2$  to  $\text{H}_2\text{O}_2$  over Pd-based catalysts: Influence of oxidation state, support and metal additives, *Appl. Catal. A: General* **2006**, 308, 128-133.



- [247] K. Tao, W. Li, M. Zhang, H. Wang, X. Zhang, Supported palladium catalyst, its preparation process and application (Nankai University), CN 1748860, **22.03.2006**.
- [248] M. Kakihana, Y. Yamashita, K. Yoshida, S. Uchida, T. Sato, Polymerizable Complex Synthesis of RuO<sub>2</sub>/BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Photocatalysts at Reduced Temperatures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity for Decomposition of Water, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 61-66.
- [249] M. Grätzel, K. Kalyanasundaram, Cyclische Wasserspaltung in H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> durch sichtbares Licht mit gekoppelten Redoxkatalysatoren, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 759-760.
- [250] M. Grätzel, J. Kiwi, Kolloidale Redoxkatalysatoren für die Sauerstoffentwicklung und die lichtinduzierte Wasserstoffentwicklung aus Wasser, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 659-660.
- [251] A. Harriman, P. A. Christensen, G. Porter, P. Neta, A pulse-radiolytic and photochemical study of the oxidation of water by zinc porphyrin p-radical cations, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1984**, *80*, 1451-1464.
- [252] A. Harriman, J. M. Thomas, G. R. Millward, Catalytic and structural properties of iridium-iridium dioxide colloids, *New J. Chem.* **1987**, *11*, 757-762.
- [253] T. E. Mallouk, M. Hara, C. C. Waraksa, J. T. Lean, B. A. Lewis, Photocatalytic Water Oxidation in a Buffered Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium Complex-Colloidal IrO<sub>2</sub> System, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5275-5280.
- [254] T. Mallouk, M. Hara, Photocatalytic water oxidation by Nafion-stabilized iridium oxide colloids, *Chem. Commun.* **2000**, 1903-1904.
- [255] T. E. Mallouk, P. G. Hoertz, Y. I. Kim, W. J. Youngblood, Bidentate Dicarboxylate Capping Groups and Photosensitizers Control the Size of IrO<sub>2</sub> Nanoparticle Catalysts for Water Oxidation, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6845-6856.
- [256] J. Wang, Y. Han, L. Xu, Manufacture of oxide coated titanium anode for preparation of chlorine by seawater electrolysis (China Shipbuilding Industry Corporation-No.725 Research & Development Institute), CN 1888141, **03.01.2007**.
- [257] K. Ashizawa, T. Horie, Manufacture of catalyst-loaded carbon electrodes (Furukawa Electric Co., Ltd.), JP 63304576, **12.12.1988**.
- [258] C. C. Hu, K. H. Chang, C. Y. Chou, Textural and Capacitive Characteristics of Hydrothermally Derived RuO<sub>2</sub> \* x H<sub>2</sub>O Nanocrystallites: Independent Control of Crystal Size and Water Content, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2112-2119.
- [259] H. G. Petrow, R. J. Allen, Forming palladium oxide and palladium particles (Prototech Co.), US 3933684, **20.01.1976**.

- [260] H. G. Petrow, R. J. Allen, Catalytic structures with colloidal platinum particles (Prototech Co.), DE 2264754, **20.03.1975**.
- [261] H. G. Petrow, R. J. Allen, Colloidal platinum catalyst for fuel cells (Prototech Co.), BE 831297, **03.11.1975**.
- [262] H. G. Petrow, R. J. Allen, Catalytic platinum metal particles on a substrate (Prototech Co.), US 3992331, **16.11.1976**.
- [263] H. G. Petrow, R. J. Allen, Finely particulated colloidal platinum compound and sol for producing it (Prototech Co.), US 3992512, **16.11.1976**.
- [264] H. G. Petrow, R. J. Allen, Finely particulated colloidal platinum compound and sol for producing the same, and method of preparation (Prototech Company), US 3992512, **22.11.1977**.
- [265] E. Yasumoto, H. Gyoten, K. Hato, J. Shinkura, K. Gamo, N. Ito, Manufacture of catalyst powders for fuel cell electrodes (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), JP 11047595, **23.02.1990**.
- [266] L. Cao, Y.-M. Tsou, E. De Castro, G. N. Martelli, Platinum catalysts obtained by reducing in-situ formed platinum dioxide (De Nora Elettrodi S.p.A.), WO 2005097314A1, **20.10.2005**.
- [267] M. T. Reetz, M. G. Koch, Preparation and reactions of water-soluble colloidal noble metal oxide nanoparticles (Studiengesellschaft Kohle mbH), DE 19852547, **18.05.2000**.
- [268] M. T. Reetz, M. Lopez, W. Grunert, W. Vogel, F. Mahlendorf, Preparation of Colloidal Nanoparticles of Mixed Metal Oxides Containing Platinum, Ruthenium, Osmium, and Iridium and Their Use as Electrocatalysts, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7414-7419.
- [269] M. Reetz, M. Lopez, Verfahren zur in situ Immobilisierung von wasserlöslichen nanodispersierten Metalloxid-Kolloiden (Studiengesellschaft Kohle mbH), DE 10211701 A1, **25.09.2003**.
- [270] M. T. Reetz, M. Lopez, Method for in-situ immobilization of water-soluble nanodispersed metal oxide colloids (Studiengesellschaft Kohle mbH), WO 2003078056, **25.09.2003**.
- [271] M. Koch, PhD Thesis, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, **1999**.
- [272] D. Chen, I. Kvande, S. Briskeby, M. Tsytkin, M. Rønning, S. Sunde, R. Tunold, On the preparation methods for carbon nanofiber-supported Pt catalysts, *Top. Catal.* **2007**, *45*, 81-85.

- [273] F. Peng, X. Fu, H. Yu, H. Wang, Y. Qian, Facile preparation of RuO<sub>2</sub>/CNT catalyst by a homogenous oxidation precipitation method and its catalytic performance, *Appl. Catal. A: General* **2007**, 321, 190-197.
- [274] H. Kolbe, Ueber die reducirenden Wirkungen des vom Palladium absorbirten Wasserstoffgases, *J. Prakt. Chem.* **1871**, 4, 418-419.
- [275] M. Saytzeff, Ueber die Einwirkung des vom Palladium absorbirten Wasserstoffs auf einige organische Verbindungen, *J. Prakt. Chem.* **1872**, 6, 128-136.
- [276] C. Paal, C. Amberger, Über die Activirung des Wasserstoffs durch colloidales Palladium, *Chem. Ber.* **1905**, 38, 1406-1409.
- [277] C. Paal, Verfahren zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden Vereinigte Chemische Werke Aktiengesellschaft Charlottenburg, DE 236488, .
- [278] M. Busch, H. Stöve, Ablösung von organisch gebundenem Halogen mittels katalytischer Reduktion. (Quantit. Halogen-Bestimmung.), *Chem. Ber.* **1916**, 49, 1063-1071.
- [279] R. Kuhn, R. Ströbele, Über o-Nitranilin-glucoside, *Chem. Ber.* **1937**, 70, 773-787.
- [280] R. Kuhn, H. J. Haas, Braunes Palladiumoxydhydrat-bariumsulfat für katalytische Hydrierungen, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 785.
- [281] L. Spiegler, Reduction of aromatic p-nitro compounds (E. I. du Pont de Nemours & Co.), US 2947781, **02.08.1960**.
- [282] H. S. Broadbent, G. C. Campbell, W. J. Bartley, J. H. Johnson, Rhenium and its compounds as hydrogenation catalysts. III. Rhenium heptoxide, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 1847-1854.
- [283] S. Nishimura, Hydrogenation and Hydrogenolysis. III. Rhodium-Platinum Oxide as a Catalyst for the Hydrogenation of the Aromatic Nucleus, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, 33, 566-567.
- [284] R. Schenck, F. Kurzen, Untersuchungen über die Aktivierung der Metalle. III., *Z. anorg. allgem. Chem.* **1934**, 220, 97-106.
- [285] E. D. Schultz, W. E. Shaefer, Derivative of rosin and rosin compounds (Hercules Powder Co.), US 2346793, **18.04.1944**.
- [286] R. M. Mantell, O. J. Plescia, Manufacture of hydrazine (M.W. Kellogg Co.), US 2776190, **01.01.1957**.
- [287] Y. Takagi, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* **1963**, 57, 105-109.

- [288] S. Verdier, B. Didillon, S. Morin, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, D. Uzio, Pd-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from colloidal oxide synthesis: I. Preparation of the catalysts, *J. Catal.* **2003**, *218*, 280-287.
- [289] D. Uzio, C. Petit-Clair, F. Portejoie, L. Fischer, V. Coupard, Procède de Préparation de Catalyseurs Multimetalliques utilisables dans des Réactions de Transformations des Hydrocarbures (Institut Francais du Pétrole), WO 2006092476 A1, **08.09.2006**.
- [290] H. E. Eschinazi, E. D. Bergmann, The Mechanism of Disproportionation of d-Limonene, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 5651-5654.
- [291] H. E. Eschinazi, H. Pines, The terpene series. XXVI. Disproportionation of d-limonene in the presence of palladium hydroxide-BaSO<sub>4</sub> catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1176-8.
- [292] A. Kramer, W. Siegel, Process and catalysts for the preparation of higher ketones from unsaturated aldehydes and ketones (BASF AG), EP 1164119, **19.12.2001**.
- [293] J. Cejka, R. Hamtil, N. Zilkova, H. Balcar, Rhenium oxide supported on organized mesoporous alumina – A highly active and versatile catalyst for alkene, diene, and cycloalkene metathesis, *Appl. Catal. A: General* **2006**, *302*, 193-200.
- [294] M. T. Reetz, M. G. Koch, Water-Soluble Colloidal Adams Catalyst: Preparation and Use in Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7933-7934.
- [295] F. Haese, J. Wulff-Doering, U. Koehler, P. Gaa, F.-F. Pape, J.-P. Melder, M. Julius, Continuous production of primary aromatic amines by converting aromatic alcohol with ammonia (BASF AG), WO 2006136573, **28.12.2006**.
- [296] D. Murzin, S. Lestari, I. Simakova, A. Tokarev, P. Mäki-Arvela, K. Eränen, Synthesis of Biodiesel via Deoxygenation of Stearic Acid over Supported Pd/C Catalyst, *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 247-251.
- [297] F. Neatu, A. Kraynov, L. D'Souza, V. I. Parvulescu, K. Kranjc, M. Kocivar, V. Kuncser, R. Richards, Iron oxide colloids and their heterogenization by silica sol-gel entrapment: Catalytic and magnetic properties, *Appl. Catal. A: General* **2008**, *346*, 28-35.
- [298] M. Kretschmar, N. Leetsch, Preparation of catalysts for the production of nitrogen monoxide (DOMO Caproleuna GmbH), DE 19812509, **23.09.1999**.
- [299] E. Wicke, H. Brodowsky, H. Züchner, Hydrogen in palladium and palladium alloys in *Hydrogen in Metals II* (J. Völkl, G. Alefeld, Hrsg.), Springer, Berlin, **1978**, 73-155.

- [300] D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Revay, M. Havecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, R. Schlögl, The Roles of Subsurface Carbon and Hydrogen in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation, *Science* **2008**, 320, 86-89.
- [301] A. Züttel, C. Nutzenadel, G. Schmid, C. Emmenegger, P. Sudan, L. Schlapbach, Thermodynamic aspects of the interaction of hydrogen with Pd clusters, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 162-163, 571-575.
- [302] Z. Paal, P. G. Menon, Hydrogen Effects in Metal Catalysts, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1983**, 25, 229 - 324.
- [303] H. Uchida, M. Sato, W. Cui, T. Tabata, M. Kumagai, H. Takano, T. Kondo, Effect of the penetration of Li atoms into the Pd surface on thermodynamic properties of the Pd-H system, *J. Alloys Compd.* **1999**, 293-295, 30-33.
- [304] J. A. Anderson, J. Sa, G. D. Arteaga, R. A. Daley, J. Bernardi, Factors Influencing Hydride Formation in a Pd/TiO<sub>2</sub> Catalyst, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 17090-17095.
- [305] A. Pundt, M. Suleiman, C. Bähz, M. T. Reetz, R. Kirchheim, N. M. Jisrawi, Hydrogen and Pd-clusters, *Mater. Sci. Eng. B* **2004**, 108, 19-23.
- [306] S. K. Shaikhutdinov, A. M. Doyle, S. D. Jackson, H.-J. Freund, Hydrierung an Metalloberflächen: Warum sind Nanoteilchen aktiver als Einkristalle?, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5398-5401.
- [307] M. Shaikhutdinov, Sh. and Heemeier, M. Bäumer, T. Lear, D. Lennon, R. J. Oldman, S. D. Jackson, H.-J. Freund, Structure-Reactivity Relationships on Supported Metal Model Catalysts: Adsorption and Reaction of Ethene and Hydrogen on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110), *J. Catal.* **2001**, 200, 330-339.
- [308] L. L. Jewell, B. H. Davis, Review of absorption and adsorption in the hydrogen-palladium system, *Appl. Catal. A: General* **2006**, 310, 1-15.
- [309] M. Boudart, D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz, Catalysis by Supported Metals, *Adv. Catal.* **1969**, 20, 153-166.
- [310] G. C. Bond, Supported metal catalysts: some unsolved problems, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 441-475.
- [311] R. Burch, G. Bond, G. Webb, *A Specialist Periodical Report, Catalysis, Vol. 7*, The Royal Society of Chemistry, London, **1985**.
- [312] S. Gan, Y. Liang, D. R. Baer, M. R. Sievers, G. S. Herman, C. H. F. Peden, Effect of Platinum Nanocluster Size and Titania Surface Structure upon CO Surface Chemistry on Platinum-Supported TiO<sub>2</sub> (110), *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 2412-2416.

- [313] J. L. Carter, J. A. Cusumano, J. H. Sinfelt, Catalysis over Supported Metals. V. The Effect of Crystallite Size on the Catalytic Activity of Nickel, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 2257-2263.
- [314] C. R. Henry, Surface studies of supported model catalysts, *Surface Science Reports* **1998**, 31, 231-325.
- [315] B. Trapnell, Balandin's contribution to heterogeneous catalysis, *Adv. Catal.* **1951**, 3, 1-25.
- [316] R. Van Hardeveld, F. Hartog, The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals, *Surf. Sci.* **1969**, 15, 189-230.
- [317] Y. Bertier, C.-M. Pradier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 134, 773.
- [318] L. Kibler, A. El-Aziz, R. Hoyer, D. Kolb, Gezielte Veränderung der katalytischen Aktivität einer Palladium-Monoschicht durch Dehnung oder Kompression, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2116-2120.
- [319] L. Zhuang, Y. Sun, J. Lu, X. Hong, P. Liu, Collapse in Crystalline Structure and Decline in Catalytic Activity of Pt Nanoparticles on Reducing Particle Size to 1 nm, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15465-15467.
- [320] W. F. Maier, On the wizardry of heterogeneous palladium catalysis in *Catalysis of Organic Reactions* (D. Morrell, Hrsg.), Routledge, Florence, **1988**, 33, 211-31.
- [321] F. Klasovsky, P. Claus, Metal Nanoclusters in Catalysis: Effect of Nanoparticle Size, Shape and Structure in *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control* (B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokio, **2008**, 167-181.
- [322] B. Coq, F. Figueras, Structure-activity relationships in catalysis by metals: some aspects of particle size, bimetallic and supports effects, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1753-1783.
- [323] M. Che, C. O. Bennett, D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz, The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals in *Advances in Catalysis* Academic Press, **1989**, Volume 36, 55-172.
- [324] V. Ponec, G. C. Bond, Titel unbekannt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 95, 280.
- [325] Z. L. Wang, Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1153-1175.

- [326] S. Sasaki, N. Kubota, N. Doki, Adsorption Isotherms of Citric Acid Acting as a Growth-Suppressor onto the (100) and (111) Faces of Sodium Chloride Crystals in Supersaturated Aqueous Solution, *Chem. Eng. Techn.* **2006**, *29*, 247-250.
- [327] Y. Xia, B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 454-463.
- [328] R. Tannenbaum, M. Zubris, E. P. Goldberg, S. Reich, N. Dan, Polymer-Directed Nanocluster Synthesis: Control of Particle Size and Morphology, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4254-4259.
- [329] S.-G. Sun, N. Tian, Z.-Y. Zhou, Y. Ding, Z. L. Wang, Platinum Nanocrystals with High-Index Facets, *Science* **2007**, *316*, 732-735.
- [330] C. J. Elsevier, M. W. v. Laren, Selective Homogeneous Palladium<sup>0</sup>-Catalyzed Hydrogenation of Alkynes to Z-Alkenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3715-3717.
- [331] S. Bailey, F. King, Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation - Alkynes in *Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis* (R. A. Sheldon, H. v. Bekkum, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**, 351-362.
- [332] N. A. Dobson, G. Eglinton, M. Krishnamurti, R. A. Raphael, R. G. Willis, Selective catalytic hydrogenation of acetylenes, *Tetrahedron* **1961**, *16*, 16-24.
- [333] H. Wieland, H. Kloss, Über einige neue Abkömmlinge des Triphenylmethans, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *470*, 201-223.
- [334] B. M. Choudary, G. V. M. Sharma, P. Bharathi, Ein hochselektiver Montmorillonit-Katalysator zur Hydrierung von Alkinen, Alkeninen und Alkadienen, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 506-507.
- [335] J. A. Osborn, R. R. Schrock, Catalytic hydrogenation using cationic rhodium complexes. II. The selective hydrogenation of alkynes to cis olefins, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2143-2147.
- [336] M. Shibasaki, M. Sodeoka, New functions of (arene)tricarbonylchromium(0) complexes as hydrogenation catalysts: stereospecific semihydrogenation of alkynes and highly chemoselective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1147-1149.
- [337] J. J. García, R. Barrios-Francisco, Stereoselective Hydrogenation of Aromatic Alkynes Using Water, Triethylsilane, or Methanol, Mediated and Catalyzed by Ni(0) Complexes, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 386-393.

- [338] M. P. de Wilde, Vermischte Mittheilungen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1874**, 7, 352-357.
- [339] P. Sabatier, J. B. Senderens, Hydrogénation de l'acétylène en présence du nickel., *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris Ser. C* **1899**, 128, 1173-1176.
- [340] G. Dupont, Selective catalytic hydrogenation with nickel in the cold. II. Acetylenic function., *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1936**, 3, 1030-1035.
- [341] R. Paul, Preparation of an active iron and its application to the semihydrogenation of acetylene derivatives., *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1939**, 6, 218-223.
- [342] C. Paal, W. Hartmann, Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platin-gruppe. VIII. Die stufenweise Reduktion der Phenyl-propionsäure, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1909**, 42, 3930-3939.
- [343] K. N. Campbell, B. K. Campbell, The Addition of Hydrogen to Multiple Carbon-Carbon Bonds, *Chem. Rev.* **1942**, 31, 77-175.
- [344] E. N. Marvell, T. Li, Catalytic semihydrogenation of the triple bond, *Synthesis* **1973**, 457-68.
- [345] W. F. Maier, J. G. Ulan, D. A. Smith, Rational design of a heterogeneous palladium catalyst for the selective hydrogenation of alkynes, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3132-3142.
- [346] M. M. Johnson, D. W. Walker, G. P. Nowack, Selective hydrogenation catalyst (Phillips Petroleum Co.), US 4404124 A, **13.09.1983**.
- [347] M. M. Johnson, T.-T. P. Cheung, Alkyne Hydrogenation Process (Phillips Petroleum Inc.), US 5585318 A, **17.12.1996**.
- [348] H. Lindlar, Ein neuer Katalysator für selektive Hydrierungen, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 446-450.
- [349] Evonik-Degussa GmbH, Produktdatenbank nach Reaktionen, URL: [http://www.degussa-ec.de/ec2/standard\\_solutions/tmp\\_combinedSearch.asp](http://www.degussa-ec.de/ec2/standard_solutions/tmp_combinedSearch.asp), **2008**.
- [350] N.N., Katalysatoren für Hydrierreaktionen, *CHEManager* **2008**, 17, 9.
- [351] D. Heineke, E. Schwab, M. Fischer, G. Schmid, M. Baeumle, Palladium clusters and their use as catalysts (BASF AG), EP 920912, **09.06.1999**.
- [352] I. Horiuti, M. Polanyi, Exchange Reactions of Hydrogen on Metallic Catalysts, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, 30, 1164-1172.
- [353] r. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 173, 185-221.



- [354] A. Farkas, Part II. Catalytic Reactions of Hydrocarbons. The Activation of Hydrogen in Catalytic Reactions of Hydrocarbons., *Trans. Faraday Soc.* **1939**, 35, 906-917.
- [355] K. R. Campos, D. Cai, M. Journet, J. J. Kowal, R. D. Larsen, P. J. Reider, Controlled Semihydrogenation of Aminoalkynes Using Ethylenediamine as a Poison of Lindlar's Catalyst, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 3634-3635.
- [356] J. A. Anderson, J. Mellor, R. P. K. Wells, Pd catalysed hexyne hydrogenation modified by Bi and by Pb, *J. Catal.* **2009**, 261, 208-216.
- [357] W. F. Maier, J. G. Ulan, E. Kuo, R. S. Rai, G. Thomas, Effect of lead acetate in the preparation of the Lindlar catalyst, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3126-3132.
- [358] R. Schlögl, K. Noack, H. Zbinden, A. Reller, The Microstructure of Selective Palladium Hydrogenation Catalysts Supported on Calcium Carbonate and Modified by Lead (Lindlar Catalysts), Studied by Photoelectron Spectroscopy, Thermogravimetry, X-Ray Diffraction, and Electron Microscopy, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 627-679.
- [359] W. Palczewska, A. Jablonski, Z. Kaszukur, G. Zuba, J. Wernisch, Study on lead additives in modified palladium catalysts, *J. Mol. Catal.* **1984**, 25, 307-316.
- [360] T. Mallat, S. Szabo, J. Petro, The role of lead in the selectivity of palladium-lead (lindlar type) catalysts, *Appl. Catal.* **1987**, 29, 117-123.
- [361] W. Palczewska, J. Sobczak, New modified palladium catalysts for highly selective hydrogenation of  $-C\equiv C-$  bonds to  $(Z)-C:C$ , *Przem. Chem.* **1990**, 69, 376-379.
- [362] P. Caubere, J. J. Brunet, P. Gallois, Activation of reducing agents. Sodium hydride containing complex reducing agents. 12. New convenient, highly active, and selective nickel hydrogenation catalysts, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1937-1945.
- [363] L. Kiwi-Minsker, N. Semagina, A. Renken, Palladium Nanoparticle Size Effect in 1-Hexyne Selective Hydrogenation, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 13933-13937.
- [364] L. Kiwi-Minsker, N. Semagina, A. Renken, D. Laub, Synthesis of monodispersed palladium nanoparticles to study structure sensitivity of solvent-free selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyne-2-ol, *J. Catal.* **2007**, 246, 308-314.
- [365] L. Kiwi-Minsker, N. Semagina, Palladium Nanohexagons and Nanospheres in Selective Alkyne Hydrogenation, *Catal. Lett.* **2009**, 127, 334-338.
- [366] R. Schlögl, J. Osswald, R. Giedigkeit, R. E. Jentoft, M. Armbrüster, F. Girgsdies, K. Kovnir, T. Ressler, Y. Grin, Palladium-gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene: Part I: Preparation and structural investigation under reaction conditions, *J. Catal.* **2008**, 258, 210-218.

- [367] S. H. Moon, I. Y. Ahn, J. H. Lee, S. S. Kum, Formation of C<sub>4</sub> species in the deactivation of a Pd/SiO<sub>2</sub> catalyst during the selective hydrogenation of acetylene, *Catal. Today* **2007**, 123, 151-157.
- [368] C. V. Rode, Catalytic Hydrogenation of 2-Butyne-1,4-diol: Activity, Selectivity and Kinetics Studies, *J. Jpn. Pet. Inst.* **2008**, 51, 119-133.
- [369] L. M. Bronstein, N. V. Semagina, A. V. Bykov, E. M. Sulman, V. G. Matveeva, S. N. Sidorov, L. V. Dubrovina, P. M. Valetsky, O. I. Kiselyova, A. R. Khokhlov, B. Stein, Selective dehydrolinalool hydrogenation with poly(ethylene oxide)-block-poly-2-vinylpyridine micelles filled with Pd nanoparticles, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 208, 273-284.
- [370] K. Kaneda, T. Mizugaki, M. Murata, S. Fukubayashi, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, PAMAM dendron-stabilized palladium nanoparticles: effect of generation and peripheral groups on particle size and hydrogenation activity, *Chem. Commun.* **2008**, 241-243.
- [371] G. A. Tolstikov, A. M. Pak, O. I. Kartonozhkina, V. I. Odinokov, K. A. Nazarimbetova, L. P. Botsunan, A. S. Kuanyshev, G. Y. Ishmuratov, Stereoselective catalytic hydrogenation of alkynes, *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.* **1991**, 40-5.
- [372] N. M. Yoon, K. B. Park, H. J. Lee, J. Choi, The semihydrogenation of acetylenes over Pd catalyst on BER in the presence of Csl, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8527-8528.
- [373] P. Caubere, J. J. Brunet, Activation of reducing agents. Sodium hydride containing complex reducing agents. 20. Pdc, a new, very selective heterogeneous hydrogenation catalyst, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4058-4060.
- [374] R. Abu-Reziq, D. Wang, M. Post, H. Alper, Platinum Nanoparticles Supported on Ionic Liquid-Modified Magnetic Nanoparticles: Selective Hydrogenation Catalysts, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2145-2150.
- [375] N. Semagina, M. Grasemann, N. Xanthopoulos, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Structured catalyst of Pd/ZnO on sintered metal fibers for 2-methyl-3-butyne-2-ol selective hydrogenation, *J. Catal.* **2007**, 251, 213-222.
- [376] L. M. Bronstein, D. M. Chernyshov, I. O. Volkov, M. G. Ezernitskaya, P. M. Valetsky, V. G. Matveeva, E. M. Sulman, Structure and Properties of Bimetallic Colloids Formed in Polystyrene-block-Poly-4-vinylpyridine Micelles: Catalytic Behavior in Selective Hydrogenation of Dehydrolinalool, *J. Catal.* **2000**, 196, 302-314.
- [377] W. S. Johnson, E. R. Rogier, J. Szmuszkowicz, H. I. Hadler, J. Ackerman, B. K. Bhattacharyya, B. M. Bloom, L. Stalman, R. A. Clement, B. Bannister, H. Wynberg, Steroid Total Synthesis—Hydrochrysene Approach. III.1 Reduction of the Olefinic Bonds and of the

- Carbonyl Group in 1-Methoxy-8-keto-10a-methyl-5,6,8,9,10,10a,11,12-octahydrochrysene, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 6289-6302.
- [378] P. Reddy, T. V. Pratap, G. D. K. Kumar, S. K. Mohanty, S. Baskaran, The Lindlar Catalyst Revitalized: A Highly Chemoselective Method for the Direct Conversion of Azides to *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)amines, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 3740-3743.
- [379] W. A. Maio, S. Sinishtaj, G. H. Posner, Cyclopentanone Ring Expansion Leading to Functionalized  $\delta$ -Lactams: Short Synthesis of Simple Sedum Alkaloids, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2673-2676.
- [380] A. B. McEwen, M. J. Guttieri, W. F. Maier, R. M. Laine, Y. Shvo, Metallic palladium, the actual catalyst in Lindlar and Rosenmund reductions?, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4436-4438.
- [381] N. Lopez, B. Bridier, J. Perez-Ramirez, Discriminating Reasons for Selectivity Enhancement of CO in Alkyne Hydrogenation on Palladium, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9346-9350.
- [382] S. Hatscher, M. Hesse, Process for hydrogenating unsaturated hydrocarbons in the presence of catalysts containing copper and zinc (BASF AG), WO2008009568, **05.07.2007**.
- [383] A. Drelinkiewicz, A. Knapik, A. Waksmundzka-Góra, A. Bukowska, W. Bukowski, J. Noworól, Hydrogenation of 2-Butyn-1,4-diol in the Presence of Functional Crosslinked Resin Supported Pd Catalyst. The Role of Polymer Properties in Activity/Selectivity Pattern, *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 155-166.
- [384] N. M. Yoon, J. Choi, An excellent nickel boride catalyst for the cis-selective semihydrogenation of acetylenes, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1057-1060.
- [385] G. L. Price, Y. H. Park, Promotional effects of potassium on palladium/alumina selective hydrogenation catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 469-474.
- [386] L. Kiwi-Minsker, P. Tribolet, Palladium on carbon nanofibers grown on metallic filters as novel structured catalyst, *Catal. Today* **2005**, *105*, 337-343.
- [387] D. Luna, F. Bautista, J. Campelo, A. Garcia, J. Marinas, R. Quiros, A. Romero, Influence of surface support properties on the liquid-phase selective hydrogenation of phenylacetylene on supported nickel catalysts, *Catal. Lett.* **1998**, *52*, 205-213.
- [388] H. Bönemann, W. Brijoux, K. Siepen, J. Hormes, R. Franke, J. Pollmann, J. Rothe, Surfactant stabilized palladium colloids as precursors for cis-selective alkyne-hydrogenation catalysts, *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, *11*, 783-796.

- [389] O. Isler, W. Huber, A. Ronco, M. Kofler, Synthese des Vitamin A, *Helv. Chim. Acta* **1947**, 30, 1911-1927.
- [390] R. J. Tedeschi, G. Clark, Selective Semihydrogenation of Tertiary Ethynylcarbinols in the Presence of Base, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 4323-4326.
- [391] A. Mastalir, B. Rac, Z. Kiraly, A. Molnar, In situ generation of Pd nanoparticles in MCM-41 and catalytic applications in liquid-phase alkyne hydrogenations, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2007**, 264, 170-178.
- [392] D. Lennon, I. Duncanson, I. Sutherland, B. Cullen, S. Jackson, The Hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol over a Carbon-supported Palladium Catalyst, *Catal. Lett.* **2005**, 103, 195-199.
- [393] C. Thomazeau, D. Uzio, C. Verdon, L. Fischer, Catalyst prepared by impregnation with an aqueous solution containing oxy(hydroxy) particles of a cation interacting with a molecular species of a Group VIII metal (Institut Francais du Pétrole), FR2909571, **13.06.2008**.
- [394] R. Schomacker, L. Groschel, R. Haidar, A. Beyer, H. Colfen, B. Frank, Hydrogenation of Propyne in Palladium-Containing Polyacrylic Acid Membranes and Its Characterization, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 9064-9070.
- [395] C. V. Rode, J. M. Nadgeri, M. M. Telkar, Hydrogenation activity and selectivity behavior of supported palladium nanoparticles, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 441-446.
- [396] R. Fischer, S. Ungar, A. Trautwein, S. Blankenship, J. Boyer, M. Urbancic, A. Rokicki, Catalyst for selective hydrogenation of acetylenic hydrocarbons (Süd-Chemie AG), DE 102007025315, **31.05.2007**.
- [397] G. C. Bond, D. A. Dowden, N. Mackenzie, The selective hydrogenation of acetylene, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, 54, 1537-1546.
- [398] D. Teschner, Z. Révay, J. Borsodi, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Milroy, S. D. Jackson, D. Torres, P. Sautet, Understanding Palladium Hydrogenation Catalysts: When the Nature of the Reactive Molecule Controls the Nature of the Catalyst Active Phase, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9414-9418.
- [399] B. Brandt, J.-H. Fischer, W. Ludwig, J. Libuda, F. Zaera, S. Schaueremann, H.-J. Freund, Isomerization and Hydrogenation of cis-2-Butene on Pd Model Catalyst, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 11408-11420.
- [400] D. Teschner, E. Vass, M. Havecker, S. Zafeiratos, P. Schnorch, H. Sauer, A. Knop-

- Gericke, R. Schlögl, M. Chamam, A. Wootsch, Alkyne hydrogenation over Pd catalysts: A new paradigm, *J. Catal.* **2006**, *242*, 26-37.
- [401] R. Schlögl, J. Osswald, K. Kovnir, M. Armbrüster, R. Giedigkeit, R. E. Jentoft, U. Wild, Y. Grin, Palladium-gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene: Part II: Surface characterization and catalytic performance, *J. Catal.* **2008**, *258*, 219-227.
- [402] J. Y. Spencer, J. B., Regioselective Hydrometalation of Alkenes Reveals the Amphipolar Nature of the Pd-H Bond in Heterogeneous Hydrogenation, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8618-8619.
- [403] J. C. A. A. Roelofs, P. H. Berben, First example of high loaded polymer-stabilized nanoclusters immobilized on hydrotalcite: effects in alkyne hydrogenation, *Chem. Commun.* **2004**, 970-971.
- [404] P. Albers, R. Burmeister, K. Seibold, G. Prescher, S. F. Parker, D. K. Ross, Investigations of Palladium Catalysts on Different Carbon Supports, *J. Catal.* **1999**, *181*, 145-154.
- [405] H.-P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, Oberflächenoxyde des Kohlenstoffs, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 742-751.
- [406] H.-D. Dörfler, Statische und Dynamische Lichtstreuung in *Grenzflächen und kolloid-dispese Systeme* Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Mailand, Paris, Tokio, **2002**, 557-602.
- [407] C. D. Wagner, Appendix 5: Photoelectron and Auger Energies in *Practical surface analysis* (D. Briggs, M. P. Seah, Hrsg.), Wiley, Chichester, **1990**, 1, .
- [408] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Jousen, R. Koppler, B. Korrall, P. Neiteler, J. Richter, Preparation, characterization, and application of fine metal particles and metal colloids using hydrotriorganoborates, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 129-177.
- [409] T. Pal, S. Nath, S. Praharaj, S. Panigrahi, S. K. Ghosh, S. Kundu, S. Basu, Synthesis and Characterization of N,N-Dimethyldodecylamine-Capped Au@Pdshell Nanoparticles in Toluene, *Langmuir* **2005**, *21*, 10405-10408.
- [410] I. R. Wyatt, Hydrolysis of palladium(II)chloride, *Chem. Weekblad* **1966**, *62*, 310-314.
- [411] S. Galvagno, G. Neri, M. G. Musolino, C. Milone, D. Pietropaolo, Particle size effect in the catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene over Pd/C catalysts, *Appl. Catal. A: General* **2001**, *208*, 307-316.

- [412] R. M. Izatt, D. Eatough, J. J. Christensen, A study of  $\text{Pd}^{2+}(\text{aq})$  hydrolysis. Hydrolysis constants and the standard potential for the  $\text{Pd}, \text{Pd}^{2+}$  couple, *J. Chem. Soc. A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1967**, 1301-1304.
- [413] D. N. Furlong, A. Launikonis, W. H. F. Sasse, J. V. Sanders, Colloidal platinum sols, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, 80, 571-588.
- [414] D. G. Duff, P. P. Edwards, B. F. G. Johnson, Formation of a Polymer-Protected Platinum Sol: A New Understanding of the Parameters Controlling Morphology, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15934-15944.
- [415] Y. Xia, I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin, Reduction by the End Groups of Poly(vinyl pyrrolidone): A New and Versatile Route to the Kinetically Controlled Synthesis of Ag Triangular Nanoplates, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1745-1749.
- [416] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2, VCH Publishers, Inc., Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio, **1996**.
- [417] J. K. Armstrong, R. B. Wenby, H. J. Meiselman, T. C. Fisher, The Hydrodynamic Radii of Macromolecules and Their Effect on Red Blood Cell Aggregation, *Biophys. J.* **2004**, 87, 4259-4270.
- [418] M. R. Mohamadi, N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Baba, Dynamic Cross-Linking Effect of  $\text{Mg}^{2+}$  To Enhance Sieving Properties of Low-Viscosity Poly(vinylpyrrolidone) Solutions for Microchip Electrophoresis of Proteins, *Anal. Chem.* **2008**, 80, 312-316.
- [419] K. Esumi, M. Oyama, Simultaneous adsorption of poly(vinylpyrrolidone) and cationic surfactant from their mixed solutions on silica, *Langmuir* **1993**, 9, 2020-2023.
- [420] L. A. Belyakova, A. M. Varvarin, D. Y. Lyashenko, N. V. Roik, Study of interaction of poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) with a surface of highly dispersed amorphous silica, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 264, 2-6.
- [421] G. I. Goncharenko, V. B. Lazarev, I. S. Shaplygin, IR absorption spectra of simple platinum metal oxides, *Zh. Neorg. Khim.* **1985**, 30, 3032-3037.
- [422] E. Kanezaki, S. Tanaka, K.-i. Murai, T. Moriga, J. Motonaka, M. Katoh, I. Nakabayashi, Direct Detection of a Phase Change in  $\text{PdO}/\text{CeO}_2$  Supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  by Means of in situ High-Temperature Measurements of XRD and FTIR, *Anal. Sci.* **2004**, 20, 1069-1073.
- [423] G. A. Somorjai, Y. Borodko, S. E. Habas, M. Koebel, P. Yang, H. Frei, Probing the Interaction of Poly(vinylpyrrolidone) with Platinum Nanocrystals by UV-Raman and FTIR, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23052-23059.

- [424] Y. Kiso, M. Tanaka, H. Nakamura, T. Yamasaki, K. Saeki, Hydrogenation of carbon monoxide in the presence of homogeneous ruthenium catalysts: effects of onium halides as promoters, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, 357-364.
- [425] National Institute of Standards and Technology, NIST Standard Reference Database Number 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, **2009**.
- [426] G. A. Parks, The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems, *Chem. Rev.* **1965**, 65, 177-198.
- [427] M. Kosmulski, The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 253, 77-87.
- [428] M. Kosmulski, pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 275, 214-224.
- [429] M. Kosmulski, pH-dependent surface charging and points of zero charge: III. Update, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 298, 730-741.
- [430] M. N. Rahaman, S. Lakhwani, Adsorption of polyvinylpyrrolidone (PVP) and its effect on the consolidation of suspensions of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> particles, *J. Mater. Sci.* **1999**, 34, 3909-3912.
- [431] C. Solliard, M. Flueli, Surface stress and size effect on the lattice parameter in small particles of gold and platinum, *Surf. Sci.* **1985**, 156, 487-494.
- [432] X. Shaoping, L. Chunlan, G. Yixiong, L. Shuqin, L. Changhou, Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH, *Carbon* **2005**, 43, 2295-2301.
- [433] A. G. Christy, S. M. Clark, Structural behavior of palladium (II) oxide and a palladium suboxide at high pressure: An energy-dispersive x-ray-diffraction study, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 9259.
- [434] G. Bredig, R. Allolio, X-ray studies of catalytically active metals, *Z. physik. Chem.* **1927**, 126, 41-71.
- [435] W. Vogel, P. Britz, H. Bonnemann, J. Rothe, J. Hormes, Structure and Chemical Composition of Surfactant-Stabilized PtRu Alloy Colloids, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 11029-11036.
- [436] M. A. Keane, C. Amorim, Palladium supported on structured and nonstructured carbon: A consideration of Pd particle size and the nature of reactive hydrogen, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 322, 196-208.

- [437] S. Karski, I. Witonska, J. Rogowski, J. Goluchowska, Interaction between Pd and Ag on the surface of silica, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *240*, 155-163.
- [438] W. Connor, J. Falconer, Spillover in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 759-788.
- [439] L. M. Gómez-Sainero, A. Cortés, X. L. Seoane, A. Arcoya, Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride to Chloroform in the Liquid Phase with Metal-Supported Catalysts. Effect of the Catalyst Components, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 2849-2854.
- [440] N. K. Nag, A Study on the Formation of Palladium Hydride in a Carbon-Supported Palladium Catalyst, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5945-5949.
- [441] N. Lingaiah, P. S. Sai Prasad, P. Kanta Rao, L. E. Smart, F. J. Berry, Studies on magnesia supported mono- and bimetallic Pd-Fe catalysts prepared by microwave irradiation method, *Appl. Catal. A: General* **2001**, *213*, 189-196.
- [442] P. S. Sai Prasad, N. Lingaiah, S. Chandrasekhar, K. S. Rama Rao, P. Kanta Rao, K. V. Raghavan, F. J. Berry, L. E. Smart, Microwave irradiation: an effective method for the preparation of low dispersed Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used in the hydrodechlorination of CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> to CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, *Catal. Lett.* **2000**, *66*, 201-204.
- [443] L. M. Gómez-Sainero, X. L. Seoane, J. L. G. Fierro, A. Arcoya, Liquid-Phase Hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub> to CHCl<sub>3</sub> on Pd, *J. Catal.* **2002**, *209*, 279-288.
- [444] Y. K. Du, P. Yang, Z. G. Mou, N. P. Hua, L. Jiang, Thermal decomposition behaviors of PVP coated on platinum nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 23-26.
- [445] V. M. Bogatyrev, N. V. Borisenko, V. A. Pokrovskii, Thermal Degradation of Polyvinylpyrrolidone on the Surface of Pyrogenic Silica, *Russ. J. Appl. Chem.* **2001**, *74*, 839-844.
- [446] E. Papirer, R. Lacroix, J.-B. Donnet, G. Nanse, P. Fioux, XPS Study of the halogenation of carbon black-part 1. Bromination, *Carbon* **1994**, *32*, 1341-1358.
- [447] D. T. Clark, H. R. Thomas, Applications of ESCA to polymer chemistry. XVII. Systematic investigation of the core levels of simple homopolymers, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16*, 791-820.
- [448] R. Benoit, CNRS Orléans, LaSurface.com XPS-Datenbank, <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>, **2008**.
- [449] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, S. E. Youngquist, Unit Charge on Supported Gold Clusters in Photoemission Final State, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 2310.



- [450] O. L. J. Gijzeman, E. H. Voogt, A. J. M. Mens, J. W. Geus, XPS analysis of palladium oxide layers and particles, *Surf. Sci.* **1996**, 350, 21-31.
- [451] M. Yoshida, P. N. Prasad, Fabrication of channel waveguides from sol-gel-processed polyvinylpyrrolidone/ SiO<sub>2</sub> composite materials, *Appl. Opt.* **1996**, 35, 1500-1506.
- [452] R. M. Koros, E. J. Nowak, A diagnostic test of the kinetic regime in a packed bed reactor, *Chem. Eng. Sci.* **1967**, 22, 470.
- [453] C. W. Keenan, B. W. Giesemann, H. A. Smith, Platinum Oxide Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 229-232.
- [454] R. van Hardeveld, A. van Montfoort, The influence of crystallite size on the adsorption of molecular nitrogen on nickel, palladium and platinum : An infrared and electron-microscopic study, *Surf. Sci.* **1966**, 4, 396-430.
- [455] M. Boudart, R. J. Madon, Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1982**, 21, 438-447.
- [456] S. K. Lachowicz, D. M. Newitt, K. E. Weale, The solubility of hydrogen and deuterium in n-heptane and n-octane at high pressures, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, 51, 1198-1205.
- [457] V. I. Baranenko, V. S. Kirov, Solubility of hydrogen in water in a broad temperature and pressure range, *Atomic Energy* **1989**, 66, 30-34.
- [458] G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, S. Peschel, Ligand-stabilized metal clusters and colloids: properties and applications, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 589-595.
- [459] T. Teranishi, R. Kurita, M. Miyake, Shape Control of Pt Nanoparticles, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2000**, 10, 145-156.

Haltern am See, 29. Oktober 2009

Florian Klasovsky  
Wielandstraße 14  
45721 Haltern am See  
florian@klasovsky.de

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

---

(Florian Klasovsky)

Haltern am See, 29. Oktober 2009

Florian Klasovsky  
Wielandstraße 14  
45721 Haltern am See  
florian@klasovsky.de

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

(Florian Klasovsky)

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name	Florian Heinz Klasovsky
Geburtsdatum	24. November 1978
Geburtsort	Hanau
Familienstand	ledig
Anschrift	Wielandstraße 14, 45721 Haltern am See

### **Schulische Ausbildung**

1985 - 1987	Friedrich-Ebert Grundschule, Hanau / Klein-Auheim
1987 - 1989	Johannes-Gutenberg Grundschule, Hainburg
1989 - 1998	Franziskanergymnasium Kreuzburg, Groß-Krotzenburg
1998	Abitur (mit Auszeichnung)

### **Zivildienst**

08/1998 - 09/1999	Altenpflegeheim „Feierabendhaus Simeonstift“, Hainburg
-------------------	--

### **Akademische Ausbildung**

10/1999 - 08/2004	Diplom-Studiengang Chemie an der Technischen Universität Darmstadt mit Hauptvertiefung in Technischer Chemie zum Thema "Ansätze zur Synthese von Au-Nanopartikeln auf mesoporösen Silicat-Trägern als Katalysatoren verbunden mit einer Aktivitätsbestimmung am Beispiel der Glycerol-Oxidation"
08/2004 - 04/2005	Diplomarbeit am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus zum Thema "Entwicklung innovativer Präparationsmethoden für Gold- und Silberkatalysatoren auf Basis mesoporöser Silicat-Träger". Abschluss: Diplom-Ingenieur.
06/2005 - 07/2008	Promotion am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus in Kooperation mit der Evonik Degussa GmbH (vormals Degussa GmbH), gefördert durch die Europäische Kommission im Rahmen des „NANOCAT“-Projekts NMP-2002-3.4.1.1-1 (Tailored nanosized metal catalysts for improving activity and selectivity via engineering of their structure and local environment).

**Beruflicher Werdegang**

seit 03/2009

Senior Scientist bei der Evonik Degussa GmbH / Creavis  
Technology & Innovation / Science 2 Business Center Bio

Haltern am See, 29. Oktober 2009

---

(Florian Klasovsky)